

SÉRIE A, N° 243

N° D'ORDRE

869.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. G. LEPERCQ.

- 1^{re} THÈSE. — ACTION DES AZOTITES ALCALINS SUR LES ÉTHERS
BROMO-PROPIONIQUES ET BROMO-BUTYRIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 janvier 1896, devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL, *Président*.
HAUTEFEUILLE,
BOUTY,

} *Examineurs.*

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. G. LEPERCQ.

- 1^{re} THÈSE. — ACTION DES AZOTITES ALCALINS SUR LES ÉTHERS
BROMO-PROPIONIQUES ET BROMO-BUTYRIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 janvier 1896, devant la Commission d'Examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*

HAUTEFEUILLE,
BOUTY,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.		
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

ACTION

DES

AZOTITES ALCALINS

SUR LES

ÉTHERS BROMO-PROPIONIQUES ET BROMO-BUTYRIQUES.

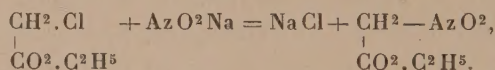
INTRODUCTION.

En 1873, M. Victor Meyer traita les iodures alcooliques par l'azotite d'argent. Au cours de ces recherches mémorables, il prépara successivement les dérivés nitrés des carbures de la série grasse, les acides nitroliques, les nitrols (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 203, 399; t. VI, p. 1484; t. VII, p. 425, 712). Mais si l'action des azotites sur les iodures alcooliques est aujourd'hui connue dans tous ses détails, la manière dont se comportent ces sels, et en particulier dont se comportent les azotites alcalins sur les dérivés halogénés des acides gras, semble avoir été bien moins étudiée.

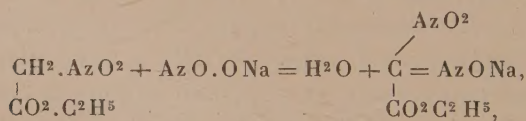
Malgré toutes mes recherches, je n'ai pu trouver que peu de travaux effectués dans ce sens et ils ne portent guère que sur les dérivés acétiques. Je les passerai rapidement en revue : Kolbe, ayant mélangé des solutions

aqueuses de chloracétate et d'azotite de potassium et soumis le produit à la distillation, vit passer avec de l'eau un liquide de densité un peu supérieure, qu'il identifia avec le nitro-méthane, déjà préparé par Victor Meyer par action de l'iodure de méthyle sur l'azotite d'argent. En poursuivant l'étude de la réaction, il chauffa du chloracétate d'éthyle avec de l'azotite de potassium en présence d'alcool (KOLBE, *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 427). Il vit alors, comme du reste presque simultanément Steiner, se dégager un gaz inflammable, mélange en proportions variables d'acide carbonique, d'azote, de bioxyde d'azote et d'une vapeur impossible à condenser.

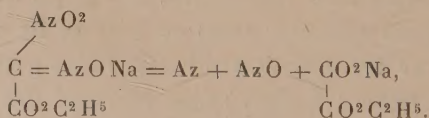
Le liquide restant dans le ballon donna par évaporation de belles lames brillantes d'un sel qu'il reconnut être de l'éthyloxalate de potassium. La formation de ce sel s'explique du reste facilement. Dans un premier temps de réaction, il y a évidemment échange entre le chlore du chloracétate d'éthyle et le groupement $(\text{AzO}^2)^1$ de l'azotite alcalin, et il se forme ainsi du nitro-acétate d'éthyle



Dans un deuxième temps, l'azotite alcalin réagit sur le corps d'abord formé pour donner un nitrolate peu stable



et ce nitrolate complexe se décompose à mesure de sa formation



Bien que le mécanisme de cette réaction n'ait pas été formulé aussi nettement par Kolbe et par Steiner, il ne saurait être douteux; le dégagement d'une masse considérable d'acide carbonique, que j'ai, du reste, aussi constaté, reste tout d'abord sans explication. On pourrait le croire corrélatif de la formation d'une certaine quantité d'acide formique par dédoublement partiel de l'acide oxalique produit : je n'ai pu trouver trace de ce composé; mais, ainsi que je le montrerai plus loin, la réaction des nitrites alcalins sur les éthers halogénés des acides homologues supérieurs donne naissance à des dérivés isonitrosés. Il en est vraisemblablement de même dans le cas présent et il doit se former une certaine quantité de nitroso-acétate d'éthyle. Or ce produit fort instable se dédouble avec la plus grande facilité (Wurtz, *Dictionnaire*, 2^e Suppl., p. 20),



ce qui explique en même temps la présence de l'acide cyanhydrique que j'ai constatée dans le mélange gazeux.

Quoi qu'il en soit, de ces faits nous tirerons un enseignement utile, c'est que la réaction des azotites alcalins sur les éthers des acides gras halogénés sera nécessairement complexe, par suite d'actions secondaires nombreuses et superposées.

De fait, cette expérience n'avait pas donné le résultat espéré par Steiner qui se proposait évidemment l'obtention du nitro-acétate d'éthyle. Il fit une tentative nouvelle en remplaçant l'azotite alcalin par l'azotite d'argent, mais, s'étant placé sans doute dans des conditions peu favorables, il obtint un résultat analogue au précédent et ne put isoler que de l'éther oxalique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 388). Plus heureux, M. de Forcrand, en chauffant à reflux de l'éther bromacétique avec de l'azotite d'argent, obtint enfin l'éther ni-

tracétique (*Société chimique*, t. XXXI, p. 536). Il ne semble point, d'ailleurs, que M. de Forcrand ait continué ce travail par l'étude des dérivés nitrés des acides homologues supérieurs.

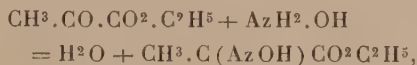
Lewkowitsch (*Société chimique*, t. XXXV, p. 112) traite l'acide β -iodo-propionique par l'azotite d'argent, ce qui lui donna l'acide β -nitro-propionique dont il décrit aussi les sels et l'éther éthylique; par action réductrice de l'acide chlorhydrique et de l'étain, il put le transformer en alanine- β . Tels sont les travaux que nous offre, sur la question, la littérature chimique.

En résumé, deux acides nitrés de la série grasse, l'acide nitracétique préparé à l'état d'éther éthylique par M. de Forcrand, et l'acide β -nitro-propionique de Lewkowitsch, sont les seuls qui paraissent avoir été obtenus jusqu'ici. Il est à remarquer que ces deux corps sont nettement de la même classe et renferment tous les deux le groupement caractéristique $(CH^2.AzO^2)^I$. Les acides nitrés à groupement secondaire $(CH.AzO^2)^{II}$ sont inconnus encore et, ainsi que je le montrerai plus loin, dans les conditions où leurs éthers semblent prendre naissance, ils éprouvent tout de suite une déshydratation caractéristique, au moins pour les termes que j'ai étudiés.

Le plus grand nombre des corps que j'ai pu préparer se rangent dans la classe des dérivés iso-nitrosés dont les premiers termes connus furent décrits par V. Meyer et Züblin (*Berichte*, 1878, p. 320) dans leur Mémoire sur l'action de l'acide azoteux sur l'éther acétyl-acétique et ses dérivés substitués. L'éther nitroso-acétyl-acétique, la nitroso-acétone et ses homologues, l'acide et l'éther nitroso-propionique furent ainsi préparés successivement. Gutknecht [acide nitroso-propionique et nitroso-propionates (*Berichte*, t. XIII, p. 1116)]; Wleugel [acide α -nitroso-butyrique (*Berichte*, t. XV, p. 1057)]; Westemberger [acide β -nitroso-butyrique (*Berichte*, t. XVI,

p. 2996)], Céréssole [acide $\alpha\beta$ -dinitroso-butyrique (*Soc. chimique*, t. XLIII, p. 565)], A. Fürth [acide α -nitroso-valérique normal (*Berichte*, t. XVI, p. 2180)] augmentèrent peu à peu le nombre des composés iso-nitrosés de la série grasse, mais toujours en prenant comme point de départ les dérivés acétyl-acétiques.

Peu après V. Meyer et Janny montraient la constitution des corps isonitrosés en préparant l'éther α -nitroso-propionique par réaction de l'hydroxylamine sur le pyruvate d'éthyle (*Berichte*, t. XV, p. 1527)



ce qui établit nettement que l'éther nitroso-propionique et les composés analogues appartiennent à la classe nombreuse aujourd'hui des oximes, c'est-à-dire des corps formés par union, avec élimination des éléments de l'eau, de l'hydroxylamine avec les composés cétoniques, caractérisés par le groupement fonctionnel $(\text{CO})^{\text{II}}$ et qu'eux-mêmes possèdent le groupement fonctionnel spécial $(\text{C} = \text{AzOH})^{\text{II}}$.

Je me proposais, au début de ce travail, d'examiner l'action des azotites alcalins sur les dérivés halogénés des homologues de l'acide acétique jusque et y compris l'acide valérique; à la suite de tentatives nombreuses, j'ai dû me borner à l'étude des éthers dérivés des acides propionique et butyrique normal bromés en α : les autres ne réagissent que difficilement et ne fournissent point de résultats nets.

La première difficulté qui se présentait était la préparation rapide et facile des éthers bromés de manière à les obtenir en masses suffisamment considérables.

Les acides bromo-propionique et bromo-butyrique ont été préparés par MM. Friedel et Machuca en chauffant en tubes scellés l'acide et le brome; mais ce mode de prépa-

ration, excellent pour obtenir de petites quantités d'acide bromé, est évidemment long et pénible. J'ai donc cherché à les former par simple ébullition à reflux du mélange d'acide et de brome, en présence d'un corps susceptible de déterminer la réaction. Michael (*Société chimique*, t. XLI, p. 649) avait montré que l'addition de sulfure de carbone à un mélange d'acide acétique et de brome favorise singulièrement l'attaque et permet d'opérer à la température du bain-marie; or ce procédé spécial à la formation de l'acide bromacétique ne s'applique point aux homologues supérieurs, à moins d'opérer, ainsi que l'indique Michael, avec les chlorures ou les anhydrides d'acide, ce qui est encore d'exécution pratique relativement difficile.

Après de nombreuses tentatives, je suis arrivé, par l'emploi du soufre comme corps bromurant, à un résultat satisfaisant de tous points; j'ai pu bromurer en quelques heures plusieurs centaines de grammes des acides acétique, propionique, butyrique normal, isobutyrique et isovalérique. Le maniement des masses énormes de brome qu'il m'a fallu employer finit, au bout de quelque temps, par être des plus désagréables; il m'a déterminé une inflammation des organes respiratoires qui a dégénéré en une indisposition assez sérieuse pour me forcer à suspendre complètement mon travail pendant plus d'une année.

Sur ces entrefaites, M. Genvresse qui, en vue de la préparation de l'acide oxyglycolique, cherchait à obtenir aisément de l'acide dibromacétique, est arrivé aux résultats que j'avais obtenus déjà, mais que j'avais eu le tort de ne pas publier: le manuel opératoire de M. Genvresse consiste essentiellement à faire tomber le brome goutte à goutte dans l'acide additionné de 5 pour 100 de soufre et chauffé à l'ébullition dans un appareil à reflux. Le procédé que j'emploie est un peu différent, comme je le dirai

plus loin, mais les résultats sont de tous points identiques (M. GENVRESSE, *Soc. chim.*, 3^e série, t. VII, p. 367), et si le travail de M. Genvresse m'a fait perdre en grande partie le bénéfice de mes premières recherches, il en a été une heureuse et complète confirmation.

L'idée d'employer le soufre pour faciliter la réaction des éléments halogènes sur les acides de la série grasse n'est du reste pas absolument nouvelle. Dès 1889, c'est-à-dire quelques mois avant le commencement de mon travail, MM. Béhal et Auger (*Soc. chim.*, 3^e série, t. II, p. 144) avaient montré la formation rapide de l'acide mono-chloracétique par le passage d'un courant de chlore dans un mélange bouillant d'acide acétique et de soufre et avaient obtenu ainsi en moins de douze heures près d'un kilogramme d'acide monochloré avec 800^{gr} d'acide acétique; c'est donc à ces deux savants que doit être rapporté le mérite de l'emploi du soufre dans la préparation des acides gras halogénés. Une différence doit être signalée pourtant entre le mode opératoire de MM. Béhal et Auger et celui que M. Genvresse et moi avons employé : tandis qu'il faut ajouter une molécule de soufre à deux molécules d'acide acétique pour en obtenir la chloration, une très faible quantité du métalloïde suffit pour déterminer l'attaque rapide de l'acide gras par le brome.

Je diviserai en quatre Parties l'exposé de mon travail : la première comprendra l'étude de l'action exercée par le nitrite de sodium sur le bromo-propionate de méthyle, la seconde l'examen des produits obtenus avec le bromo-propionate d'éthyle, la troisième aura pour objet les dérivés de l'acide butyrique normal; enfin je terminerai par quelques essais sur les corps dilactiques auxquels se rapportent quelques-uns des composés que j'ai préparés.

I.

BROMO-PROPIONATE DE MÉTHYLE ET NITRITE DE SODIUM.

Préparation du bromo-propionate de méthyle. — Le bromo-propionate de méthyle n'est point décrit dans les différents ouvrages classiques; sa préparation est des plus faciles et peut servir de type à celle des éthers des autres acides bromés; aussi je l'exposerai avec quelques détails.

Dans un ballon de 1500^{cc} environ, on introduit successivement 1280^{gr} de brome et 525^{gr} d'acide propionique, puis un peu de soufre. M. Genvresse en prend 5 pour 100; pour moi, j'en ai toujours employé beaucoup moins : 1 pour 100 du poids de l'acide à bromurer, soit donc 5^{gr} dans le cas présent, en représente une quantité parfaitement suffisante. Le ballon est alors placé sur un bain de sable et relié à un réfrigérant à reflux aussi long que possible, soit de 1^m,50 environ. La partie supérieure du réfrigérant porte un tube recourbé qui conduira l'acide bromhydrique dans un grand flacon à demi plein d'eau. Il suffit, pour une absorption totale du gaz acide, de faire pénétrer de quelques centimètres dans le flacon l'extrémité du tube de dégagement, sans la faire plonger dans le liquide.

On chauffe alors très doucement et avec beaucoup de précautions; la réaction est, en effet, au début, des plus vives, surtout si l'on a employé plus de soufre que je ne viens de l'indiquer et il arrive alors fréquemment qu'une forte quantité de brome est projetée dans le flacon où se dissout l'acide bromhydrique. Aussi, dès que la surface du liquide commence à se couvrir de bulles légères, il

faut se hâter de couper le feu. L'action commencée s'accélère d'elle-même jusqu'à produire l'ébullition de la masse; le dégagement de l'acide bromhydrique devient rapidement tumultueux, puis se calme lentement. Une fois l'opération commencée, on peut chauffer à nouveau sans précaution particulière et au bout de trois heures le contenu du ballon est entièrement décoloré. On procède alors de suite à l'éthérification : pour cela on ajuste au ballon un bouchon à deux trous de manière à y faire pénétrer l'extrémité d'un tube à brome, tout en maintenant la communication avec le reflux, on chauffe de nouveau à l'ébullition et l'on fait tomber très lentement dans le liquide bouillant un mélange de 300^{gr} d'alcool méthylique (soit une fois et demie la quantité théorique) et de 65^{gr} d'acide sulfurique (soit 5 pour 100 de la masse totale présumée). Quand tout le mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique est ajouté on chauffe encore à reflux pendant une heure.

L'éthérification se fait très rapidement, des gouttelettes aqueuses se séparent presque immédiatement et, par refroidissement, le liquide se sépare nettement en deux couches, l'eau éliminée se rassemblant à la surface. On verse alors le produit à peine noirâtre dans une grande masse d'eau, on agite vigoureusement, puis on décante la masse inférieure. On retire ainsi 1063^{gr} d'éther brut (théorie 1169).

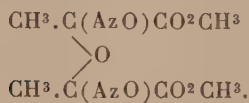
L'éther brut est rectifié à l'aide d'un tube Le Bel à quatre boules et l'on retire du premier coup 513^{gr} de bromo-propionate de méthyle passant entre 145° et 150°; par rectification des portions qui distillent au-dessus et au-dessous de ce point, on peut encore en obtenir une assez grande quantité.

Le bromo-propionate de méthyle est un liquide incolore, réfringent, brunissant lentement à la lumière; sa densité à 15° est de 1,500. Il bout à 147°.

Action de l'azotite de sodium. — Le bromo-propionate de méthyle, mélangé de son poids d'alcool méthylique, est chauffé doucement au bain-marie dans un appareil à reflux avec deux molécules d'azotite de sodium. Il se produit tout de suite un abondant dégagement gazeux, mélange d'acide carbonique, d'azote et de bioxyde d'azote, et le liquide, d'abord incolore, jaunit peu à peu, puis devient assez rapidement rouge. Dans mes premiers essais, je poussais la réaction jusqu'à cessation presque complète du dégagement gazeux et jusqu'à coloration rouge foncé du liquide : à ce moment, si l'on verse le produit dans une grande masse d'eau, on voit se précipiter une huile lourde, jaunâtre, restant quelquefois assez longtemps surfondue et que l'agitation fait prendre en une masse saccharoïde. Le rendement est très médiocre : dans mes premières expériences je n'en obtenais que 10^{gr} pour 167^{gr} (soit une molécule) d'éther bromé.

Il est préférable de prélever de temps en temps une petite quantité du liquide et de s'arrêter quand la goutte huileuse, précipitée par addition d'eau, se solidifie par agitation, ou mieux encore par addition d'une trace de produit solide provenant d'une opération antérieure : le rendement est alors de 25^{gr} à 30^{gr} par molécule d'éther bromé.

Le produit obtenu, bien essoré entre des doubles de papier filtre, est recristallisé dans l'alcool méthylique bouillant : par refroidissement, il se sépare en majeure partie sous la forme d'une couche huileuse, restant parfois assez longtemps en surfusion ; elle finit par se prendre en une masse d'un blanc éclatant et d'aspect saccharoïde.

Dinitroso-dilactate de méthyle.

Le corps ainsi obtenu a été soumis à de nombreuses analyses qui ont porté sur des échantillons d'origine différente. Malgré de nombreuses recristallisations, les résultats obtenus ont toujours été les mêmes.

ANALYSE. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	Poids de matière.	CO ² .	H ² O.	C.	H.
	gr	gr	gr		
I....	0,656	0,935	0,294	38,87	4,97
II...	0,614	0,871	0,291	38,68	5,26
III..	0,688	0,972	0,313	38,51	5,04
IV...	0,585	0,829	0,286	38,63	5,41
V...	0,534	0,760	0,251	38,80	5,20
VI..	0,537	0,758	0,255	38,48	5,26

Dosage de l'azote.

	Poids de matière.	Volume d'azote.	Température.	Pression.
	gr	cc	°	
VII.....	0,551	54	16°	754
VIII....	0,573	60	26	754
IX.....	0,452	47	26	751

ce qui donne comme résultat

	VII.	VIII.	IX.
Az pour 100.....	11,32	11,49	11,28

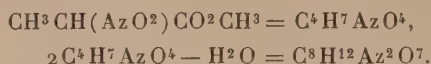
ce qui nous conduit à assigner au produit envisagé la composition centésimale suivante :

C.....	38,66
H.....	5,19
Az.....	11,36

d'où résulte la formule $C^8H^{12}Az^2O^7$ qui donne comme résultats calculés :

C.....	38,70
H.....	4,83
Az.....	11,29

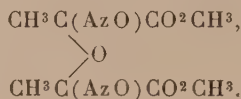
Constitution. — La formule $C^8H^{12}Az^2O^7$ ne donne, au premier abord, aucune idée de la constitution du produit, on voit pourtant qu'elle représente la double formule du nitro-propionate de méthyle, moins les éléments d'une molécule d'eau



Or, la formule développée de l'éther nitropropionique étant



il en résulte que l'élimination d'eau n'a dû pouvoir se faire qu'entre les deux groupements $(CHAzO^2)$ de l'éther nitré, ce qui conduit à admettre comme formule de constitution pour le corps envisagé

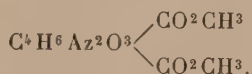


Elle est, du reste, établie par les considérations suivantes : d'abord par l'action de l'ammoniaque aqueuse, le corps considéré se transforme en une amide de formule brute $C^6H^{10}Az^4O^5$; par conséquent, deux groupes OCH^3 ont été remplacés par deux groupes AzH^2 , comme cela a lieu quand les éthers méthyliques se transforment en amides :

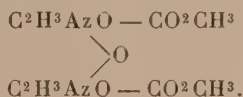


ce qui montre d'abord que le corps est bien un di-éther méthylique et ce qui autorise à mettre en évidence dans

la formule deux groupements ($\text{CO}.\text{OCH}^3$); on pourra donc l'écrire



D'autre part, la formule étant en C^8 tandis que le bromo-propionate de méthyle était en C^4 , il est certain que le corps dérive de la soudure de deux molécules de cet éther et le carbone, l'hydrogène et l'azote s'y trouvant à exposants pairs, il est vraisemblable que la formule doit être symétrique par rapport à un atome d'oxygène du premier groupement, ce qui tend aussi à montrer la double fonction d'éther méthylique. Cette hypothèse plausible donne donc la forme suivante :



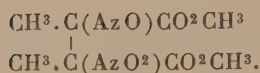
Resterait donc à établir la forme de la partie



L'azote n'y est pas à l'état de groupe $\text{Az}.\text{OH}$, puisque le corps est insoluble dans la soude étendue et dans l'ammoniaque, mais bien à l'état de groupe nitré ou nitrosé, puisque les alcalis, sous l'action d'une douce chaleur, donnent de l'hydroxylamine, ainsi qu'il arrive facilement par réaction des agents d'hydratation sur les dérivés nitrosés et nitrés de la série grasse.

L'existence d'un groupe AzO^2 et d'un groupe AzO ne s'accorderait point avec la symétrie présumée de la molécule, mais surtout elle supposerait, vu l'existence des groupes CH^3 que je démontrerai plus loin, une liaison entre les atomes de carbone des deux molécules propioniques primitives; c'est-à-dire que la formule s'écrirait

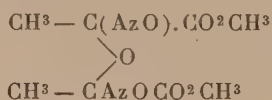
alors



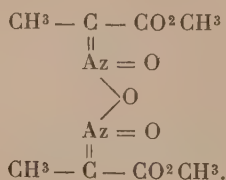
Or les liaisons par le carbone sont en général stables, ce qui n'est pas le cas du composé étudié qui éprouve facilement des phénomènes de dédoublement, ce qui s'explique plus naturellement par l'existence d'une liaison par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et par l'existence de deux groupements nitrosés.

Quant aux groupes CH^3 dont j'ai admis l'existence un peu prématurément pour la démonstration, ils ne sont point douteux : en effet, l'action des alcalis donne naissance à de l'acide acétique, comme je le dirai plus loin, ce qui ne saurait s'expliquer si le corps ne renfermait point de semblables groupements.

La formule admise

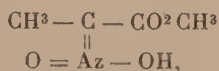


me paraît donc établie (1). On pourrait objecter pourtant que les liaisons entre l'atome d'oxygène central et les deux parties symétriques de la molécule peuvent se faire non par les atomes de carbone, comme je l'ai figuré, mais par les groupes AzO , la formule devenant ainsi

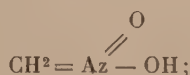


(1) La formation d'alanine α par action de l'hydrogène naissant vient encore à l'appui de la formule adoptée.

Je ne crois point cette formule admissible : la double liaison entre le carbone et l'azote devrait alors en effet se retrouver dans l'éther nitro-propionique dont le corps envisagé dérivé par déshydratation et celui-ci devrait donc s'écrire

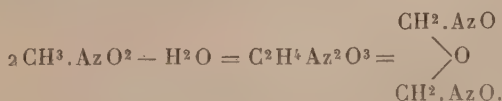


ce qui conduirait évidemment à formuler de même tous les dérivés nitrés de la série grasse, et en particulier le nitro-méthane



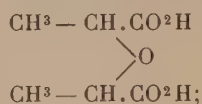
et rien dans l'histoire des dérivés nitrés des carbures forméniques ne saurait justifier cette manière de voir.

J'admettrai donc que deux molécules d'éther nitro-propionique se sont soudées avec élimination des éléments de l'eau et se trouvent liées par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Ce fait curieux et assez surprenant au premier abord n'est point du reste sans précédent dans l'histoire des dérivés nitrés de la série grasse. On sait, en effet, que Lecco (*Berichte*, t. IX, p. 705) a montré que le nitroformène sodé, sous l'influence de la soude alcoolique, se transforme en un sel brun, le méthazonate de sodium : ce sel est redissous dans l'eau, la solution acidulée par l'acide sulfurique étendu est agitée avec de l'éther qui enlève l'acide méthazonique et l'abandonne ensuite en cristaux volumineux par évaporation spontanée. Or l'acide méthazonique a pour formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$, c'est-à-dire qu'il représente deux molécules de nitro-méthane unies avec élimination des éléments de l'eau



Le nitro-méthane est donc dans le même rapport avec l'acide méthazonique que le nitro-propionate de méthyle avec le composé obtenu par action du nitrite de sodium sur le bromo-propionate de méthyle.

Parmi les différents acides dilactiques que prévoit la théorie, il en est un encore inconnu, mais dont le sel de chaux a été préparé par MM. Wurtz et Friedel par la calcination à 250°-270° du lactate de chaux desséché. C'est l'acide dilactique à fonction éther-oxyde



c'est donc à cet acide que doit être rapporté le corps en question, qui est alors le dinitroso-dilactate de méthyle.

Propriétés. — Le dinitroso-dilactate de méthyle est un solide d'un beau blanc éclatant, d'aspect saccharoïde; par évaporation lente de sa solution dans l'alcool méthylique il se dépose parfois en lamelles d'aspect hexagonal, parfois en cristaux brillants assez nets pour être déterminés; ce sont des prismes clinorhombiques aplatis. La face *p*, très large, est quelquefois courbe et terne, l'angle des faces *m* est de 61° 15', l'angle des faces *m* et *p* est de 107° 30'. Certains cristaux portent la modification *h*, d'autres une troncature sur les angles *a* et *o* (1).

Le dinitroso-dilactate de méthyle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool méthylique froid, mais très soluble à l'ébullition; il se dissout en petite quantité dans l'éther et dans le chloroforme; il fond à 64° et reste très facilement en surfusion; chauffé au delà de son point de fusion, il commence à se décomposer vers 135° en déga-

(1) Cette détermination a été faite par mon collègue M. Chassy.

geant des bulles gazeuses : le dégagement gazeux s'accélère vers 160° et dès lors le produit brunit rapidement. Il ne se dissout pas dans la soude très étendue et froide, ce qui montre bien l'absence dans sa molécule de tout groupement acide tel que $(CAzOH)$.

Il était intéressant de chercher à saponifier cet éther : il s'attaque très facilement par les alcalis sous l'influence d'une douce chaleur, mais avec destruction totale; chauffé légèrement avec de l'eau de baryte, il réagit vivement, dégage des vapeurs ammoniacales, en même temps qu'il se forme un abondant précipité de carbonate de baryte. La liqueur présente alors toutes les réactions de l'hydroxylamine : elle réduit les sels d'or, d'argent, de mercure, le permanganate de potasse; elle colore en bleu le mélange de chlorure ferrique et de ferri-cyanure de potassium; elle donne, à une douce chaleur, un précipité rouge de sous-oxyde avec les sels cuivriques. Évaporée à sec après élimination de la baryte libre par un courant d'acide carbonique, elle laisse un résidu à peine jaunâtre qui, après avoir été séché à l'étuve, présente la composition de l'acétate de baryte

Poids de matière analysée.....	1 ^{gr} , 443
Sulfate de baryte.....	1 ^{gr} , 321

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2Ba$.
Ba pour 100.....	53,83	53,76

La solution de ce sel colore du reste en rouge le perchlorure de fer; par l'azotate d'argent elle donne un précipité qui a bien la composition de l'acétate d'argent.

Ces faits s'expliquent aisément si l'on admet que l'éther dinitroso-dilactique, sous l'influence des alcalis, fixe d'abord de l'eau pour se dédoubler en deux molécules d'éther nitro-propionique qui se saponifient ensuite; puis

l'acide nitro-propionique instable se décompose en acide carbonique, acide acétique et hydroxylamine



L'hydrogène naissant transforme l'éther dinitrosodilactique en alanine : à la solution dans l'alcool méthylique d'une partie d'éther, on ajoute trois parties de poudre de zinc, puis peu à peu de l'acide acétique cristallisable ; il se produit une vive réaction. Quand elle est calmée, on filtre, on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter le zinc, on filtre à nouveau et l'on évapore au bain-marie. Il reste un résidu mou qui est lavé avec un peu d'alcool méthylique ; il se transforme alors en une poudre cristalline blanche qui a bien la composition de l'alanine.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	^{gr} 0,2555
Acide carbonique.....	0,3815
Eau.....	0,188

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	^{gr} 0,194
Volume d'azote.....	27 ^{cc}
Température.....	17 ^o
Pression atmosphérique.....	740 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
C.....	40,70	40,45
H.....	8,13	7,86
Az.....	15,69	15,73

Bouillie avec de l'eau et de l'oxyde de cuivre, elle donne une solution bleu foncé qui, évaporée, laisse dé-

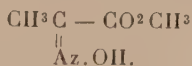
poser de jolis cristaux bleus qui ont la composition de l'alaninate de cuivre α ⁽¹⁾

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 366
Oxyde de cuivre.....	0 ^{gr} , 113

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Cu pour 100.....	24,66	24,66

Nitroso-propionate de méthyle.



Le liquide aqueux d'où s'est précipité le dinitroso-dilactate de méthyle s'est coloré en jaune; en l'agitant avec de l'éther, puis en abandonnant celui-ci à l'évaporation spontanée, on voit se déposer de petites aiguilles d'un éclat soyeux. Elles rappellent à s'y méprendre le nitroso-propionate d'éthyle qui, ainsi que je le montrerai plus loin, se forme abondamment dans l'action du nitrite de sodium sur le bromo-propionate d'éthyle. A l'analyse, elles présentent en effet la composition du nitroso-propionate de méthyle.

Poids de matière.....	0 ^{gr} , 525
Acide carbonique.....	0,789
Eau.....	0,297
Poids de matière.....	0,619
Volume d'azote.....	67 ^{cc}
Température.....	26°
Pression atmosphérique.....	750 ^{mm}

(1) On sait, en effet, que l'alaninate de cuivre α cristallise avec une molécule d'eau et l'alaninate β , avec cinq molécules.

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^7AzO^2$.
C.....	40,98	41,02
H.....	6,26	5,98
Az.....	11,82	11,96

La proportion de nitroso-propionate de méthyle est minime : elle est de 2 à 3 pour 100 du poids de l'éther bromo-propionique employé. Du reste, le procédé que j'exposerai plus loin pour la préparation du nitroso-propionate d'éthyle s'applique assez mal à l'éther méthylique.

Propriétés. — Le nitroso-propionate de méthyle, qui ne semble pas avoir été encore préparé, se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses parfois assez longues. Il fond à 69° et se dissout bien plus facilement dans l'eau que l'éther éthylique correspondant, dont il possède du reste toutes les réactions. Comme ce dernier, il se laisse facilement saponifier et transformer en sel d'argent. Dissous dans la soude alcoolique, il donne par l'azotate d'argent, après neutralisation par l'acide azotique étendu en léger excès, un précipité blanc qui est bien le nitroso-propionate d'argent, ainsi que le montre l'analyse.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,666
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,454

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^4Ag.AzO^2$.
Ag pour 100.....	51,30	51,42

Le liquide jaune, d'où l'éther a retiré le nitroso-propionate de méthyle, renferme encore un sel jaune, peu stable, vraisemblablement l'éthylnitrolate de sodium; en

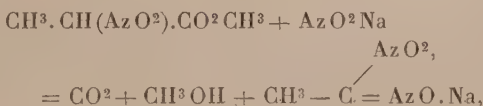
effet, si après l'avoir acidulé par l'acide sulfurique étendu, on l'épuise à l'éther et si on abandonne ensuite celui-ci à l'évaporation, on obtient un résidu semi-cristallisé, acide, donnant par les alcalis la coloration rouge orangé caractéristique des acides nitroliques. Le liquide aqueux contient enfin de l'acétate de sodium. Si l'on précipite d'abord le bromure de sodium qu'il renferme, par l'azotate de plomb, puis si l'on ajoute après filtration une solution de nitrate d'argent, on obtient un précipité qui, recristallisé dans l'eau chaude, présente l'aspect d'écailles brillantes caractéristiques de l'acétate d'argent. Il en présente d'ailleurs la composition.

Poids de matière analysée.....	1 ^{er} , 360
Chlorure d'argent.....	1 ^{er} , 172

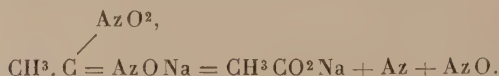
ce qui donne comme résultat :

	Trouvé.	Calculé pour CH ³ .CO ² .Ag.
Ag pour 100.....	64,85	64,67

Nous avons maintenant tous les éléments pour établir la réaction complexe du nitrite de sodium sur le bromopropionate de méthyle. Il donne d'abord, par échange entre le brome et le groupement AzO² du nitrite alcalin, de l'éther nitro-propionique; une partie de celui-ci se transforme en éther dinitroso-dilactique par élimination d'eau entre deux molécules; une autre portion, par l'action réductrice du nitrite de sodium en excès, passe à l'état de nitroso-propionate de méthyle; la majeure partie se décompose au contact du nitrite de sodium en donnant de l'acide carbonique et du nitrolate de sodium, dont la formation explique la coloration jaune, puis rouge du produit :

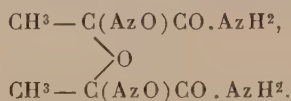


et le nitrolate se décompose partiellement en acétate et en un mélange d'azote et de bioxyde d'azote



Ces deux gaz, avec l'acide carbonique signalé plus haut, forment le dégagement gazeux qui accompagne la réaction. On voit, en même temps, qu'on obtiendra d'autant moins d'éther dinitroso-dilactique qu'on aura poussé davantage la réaction jusqu'à coloration rouge intense du produit et jusqu'à cessation presque complète du dégagement gazeux.

Amide dinitroso-dilactique. Dinitroso-dilactamide.



Sur le conseil qu'a bien voulu me donner M. Friedel, j'ai étudié l'action de l'ammoniaque sur l'éther dinitroso-dilactique. Il était intéressant, en effet, de rechercher si le groupement (CAzO) serait attaqué par l'ammoniaque, ou, si celle-ci, agissant comme sur les autres éthers organiques, transformerait simplement le dinitroso-dilactate de méthyle en amide correspondante. C'est cette dernière réaction qui s'est trouvée réalisée. Elle se fait, du reste, aisément et à froid. Si l'on chauffe le mélange d'ammoniaque et d'éther dinitroso-dilactique, il y a destruction du produit, l'ammoniaque agissant alors à la manière des bases alcalines.

Le dinitroso-dilactate de méthyle, finement pulvérisé, est abandonné, pendant deux jours, avec de l'ammoniaque aqueuse en grand excès, à la température du laboratoire; après ce temps, il s'est transformé en une

matière amorphe, blanche et légère, qui est bien la dinitroso-dilactamide, ainsi que le montre l'analyse élémentaire.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	gr 0,788
Acide carbonique	0,956
Eau.....	0,343

Dosage de l'azote.

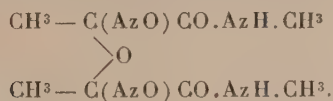
Poids de matière.....	gr, 380
Volume d'azote.....	85 ^{cc}
Température.....	15°
Pression atmosphérique.....	742 ^{mm}

ce qui donne pour résultat :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	33,08	33,02
H.....	4,83	4,58
Az.....	25,52	25,58

Propriétés. — La dinitroso-dilactamide est une poudre blanche, légère et amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque; elle fond à 155°, en se décomposant brusquement et en laissant un résidu charbonneux.

Diméthyl-dinitroso-dilactamide.



La facilité de la transformation de l'éther dinitroso-dilactique en amide m'a conduit à essayer la préparation des amides substituées, ce qui s'est fait avec un plein succès. Pour préparer la diméthyl-dinitroso-dilac-

tamide, on délaye 12^{gr},4 d'éther dinitroso-dilactique, soit un vingtième de molécule, dans 15^{gr} d'une solution aqueuse de méthylaminé à 33 pour 100, c'est-à-dire dans le double environ de la quantité théoriquement nécessaire à la transformation en amide. On laisse pendant deux jours en contact, en agitant de temps en temps pour renouveler les surfaces. Comme dans le cas précédent, l'éther dinitroso-dilactique se transforme en une poudre blanche et légère, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool méthylique pour y être recristallisée; elle s'en sépare en petits cristaux confus. L'analyse montre que ce corps est bien la diméthyl-dinitroso-dilactamide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière	^{gr} 0,497
Acide carbonique	0,715
Eau.....	0,270

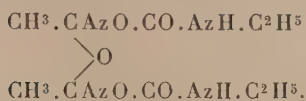
Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,429
Volume d'azote.....	84 ^{cc}
Température	12°
Pression atmosphérique	741 ^{mm}

ce qui donne comme résultat :

	Trouvé.	Calculé.
C	39,23	39,02
H.....	6,05	5,69
Az	22,63	22,76

La diméthyl-dinitroso-dilactamide fond à 152° en se décomposant.

Diéthyl-dinitroso-dilactamide.

Elle se prépare de la même manière que le composé précédent : 12^{gr},4 de dinitroso-dilactate de méthyle sont délayés dans 25^{gr} d'une solution aqueuse d'éthylamine à 33 pour 100 et abandonnés pendant trois jours à la température ordinaire. Ils se transforment, comme dans les cas précédents, en une poudre blanche amorphe. On la fait recristalliser dans l'alcool méthylique où elle se dissout bien plus facilement que le dérivé méthylé : elle s'en sépare en petites lames assez brillantes, fusibles à 146° en se décomposant moins brusquement que les amines précédentes. L'analyse montre que ce composé est bien la diéthyl-dinitroso-dilactamide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0,577 ^{gr}
Acide carbonique	0,927
Eau.....	0,354

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,428
Volume d'azote	78 ^{cc}
Température.....	19°
Pression atmosphérique	747 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	43,81	43,79
H.....	6,81	6,56
Az.....	20,57	20,43

Dans la préparation de ces trois amides nitrosées, les

rendements sont très bons et peu différents des rendements théoriques. La facilité avec laquelle les éthers nitrosés réagissent sur l'ammoniaque et les amines, pour se transformer en amides, est du reste un fait général.

En revanche l'amide phénylée ne se forme point dans ces conditions : le dinitroso-dilactate de méthyle se dissout dans l'aniline et s'en sépare très lentement et sans avoir réagi par évaporation spontanée.

II.

α -BROMO-PROPIONATE D'ÉTHYLE ET NITRITE DE SODIUM.

L'action du nitrite de sodium sur le bromo-propionate d'éthyle est la première que j'ai étudiée : elle est de tous points comparable à la réaction du nitrite sur le bromo-propionate de méthyle, à la proportion près des produits, et donne par conséquent, d'une part, un éther nitrosé, de l'autre, un éther nitré dont deux molécules se condenseront en une seule pour former un dérivé dilactique.

La préparation du bromo-propionate d'éthyle se fait absolument comme celle de l'éther méthylique correspondant : 500^{gr} d'acide propionique sont chauffés au bain de sable et à reflux avec 1200^{gr} de brome et 5^{gr} de soufre : après trois heures de chauffe le produit est décoloré ; on ajoute alors goutte à goutte un mélange de 500^{gr} d'alcool absolu et de 75^{gr} d'acide sulfurique et l'on chauffe encore pendant deux heures à reflux : après refroidissement, la masse se sépare en deux couches, l'eau éliminée dans l'éthérification se rassemblant à la surface : on verse le tout dans l'eau, on agite, on décante la couche inférieure à peine noirâtre et on la rectifie avec un tube à quatre boules en recueillant ce qui passe entre 157° et 163°. On obtient ainsi 765^{gr} de bromo-propionate d'éthyle, soit environ les deux tiers de la quantité prévue par la théorie.

L'éther bromo-propionique est additionné de son poids d'alcool absolu et chauffé au bain-marie à reflux avec deux molécules de nitrite de sodium pour une molécule d'éther : il se dégage presque aussitôt un gaz combustible en don-

nant une flamme verdâtre et nettement pourprée sur les bords : en outre de la vapeur d'acide cyanhydrique, caractérisé par la formation de bleu de Prusse, il renferme de 40 à 45 pour 100 d'azote, 50 à 55 pour 100 d'acide carbonique et un peu de bioxyde d'azote dont la proportion augmente vers la fin de l'opération. La vapeur inflammable que le gaz entraîne est très difficile à condenser même à l'aide du frigorigère à chlorure de méthyle de M. Vincent; elle est formée sans doute pour la majeure partie d'éther nitreux : en effet si l'on fait barbotter le mélange dans de la potasse alcoolique, celle-ci offre bientôt les réactions des nitrites.

Le liquide jaunit rapidement; après deux à trois heures, il est jaune d'or, puis la teinte fonce de plus en plus et quand le dégagement gazeux est devenu presque nul, le produit est rouge sang. On filtre alors pour séparer la masse saline, on élimine une partie de l'alcool en chauffant au bain-marie sous pression réduite et l'on verse le résidu dans l'eau. Il se sépare un liquide jaune rougeâtre, de densité un peu supérieure à celle de l'eau, d'odeur pénétrante et fade. L'eau de lavage se teinte en jaune et, par évaporation spontanée de cette eau de lavage, il se sépare bientôt de belles aiguilles très légères d'un éclat soyeux, parfois très longues, associées en croix ou en véritables houppes. Lavées et essorées elles deviennent d'un blanc éclatant et forment une masse soyeuse semblable à de l'amiante. Soumises à l'analyse, elles répondent à la formule $C^3H^9AzO^3$.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.	Acide carbonique.	Eau.	C pour 100.	H pour 100.
gr 0,731	gr 1,218	gr 0,464	45,44	7,04
0,677	1,144	0,428	46,08	7,01
0,761	1,275	0,470	45,69	6,85

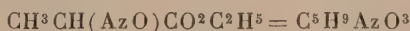
Dosage de l'azote.

Poids de matière.	Volume d'azote.	Température.	Pression.	Az pour 100.
^{gr} 0,643	^{cc} 61	^o 16	^{mm} 752,7	10,93
0,534	50	11	752	11,05
0,464	43,5	15	760	10,95

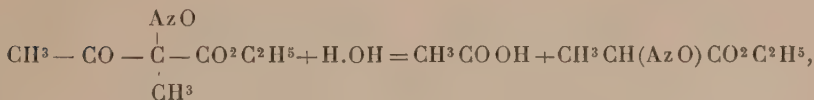
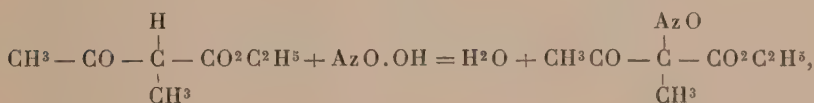
ce qui donne en moyenne :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	45,73	45,80
H.....	6,96	6,87
Az.....	10,97	10,69

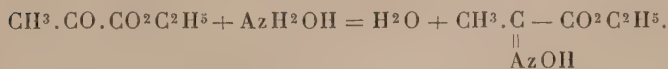
Le corps ainsi préparé n'est autre que l'iso-nitroso-propionate d'éthyle



obtenu pour la première fois par Meyer et Züblin (*Berichte*, p. 693, 1878) par action de l'acide azoteux sur l'éther méthyl-acétyl-acétique



puis par action de l'hydroxylamine sur l'éther pyruvique dont il est par conséquent l'oxime :



Cette manière de voir est confirmée d'abord par la facile

solubilité du produit dans la soude faible, dont l'acide azotique le remet en liberté, puis par sa facile transformation en sel d'argent : si, en effet, on le dissout dans la soude alcoolique il se saponifie rapidement : on ajoute alors de l'eau, puis de l'acide azotique jusqu'à réaction nettement acide, et enfin de l'azotate d'argent. On voit se former aussitôt un précipité blanc, léger, peu altérable à la lumière; chauffé, il fuse en laissant comme résidu une mousse légère et volumineuse d'argent métallique : ce sont bien là les caractères donnés par Meyer et Züblin pour le nitroso-propionate d'argent. Du reste, l'analyse élémentaire confirme parfaitement cette interprétation.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	^{gr} 0,962
Acide carbonique.....	0,609
Eau.....	0,210

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	^{gr} 0,931
Volume d'azote.....	58 ^{cc}
Température.....	25°
Pression atmosphérique.....	748 ^{mm}

Dosage de l'argent.

Poids de matière.....	^{gr} 1,015
Chlorure d'argent.....	^{gr} 0,690

ce qui donne comme résultats :

	Trouvé.	Calculé pour CH ³ C(AzOH)CO ² Ag.
C.....	17,25	17,14
H.....	2,42	1,90
Az.....	6,80	6,66
Ag.....	51,15	51,42

Le point de fusion du corps considéré est, du reste, de

94°, comme l'ont indiqué Meyer et Züblin; le point d'ébullition présenterait seul une différence : j'ai trouvé, en effet, 213°, tandis que Meyer et Züblin indiquent 233°, mais le corps distille sans altération sensible, comme l'ont remarqué les auteurs allemands.

Pour compléter le travail d'identification, j'ai isolé l'acide lui-même en dissolvant le produit éthéré dans la soude et en épuisant par l'éther, après avoir acidulé par l'acide sulfurique étendu. Par évaporation spontanée il reste un acide solide, granuleux, décomposable sans fondre vers 170°, ce qui est bien conforme à la description donnée, par Meyer et Züblin, de l'acide nitroso-propionique. La teneur en azote est d'ailleurs celle indiquée par la théorie :

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 381
Volume d'azote.....	45 ^{cc}
Température.....	18°
Pression atmosphérique.....	751 ^{mm}

ce qui donne comme résultat :

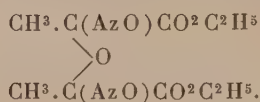
	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	13,46	13,59

Enfin, Gutknecht (*Berichte*, t. XIII, p. 1116) a signalé l'oxydation facile de l'acide nitroso-propionique par le permanganate de potasse et la formation d'une faible quantité d'acide éthyl-nitrolique comme résultat de cette oxydation. Avec le corps que j'ai préparé, j'ai observé la réduction très facile du permanganate, mais je n'ai pu trouver d'acide nitrolique dans le produit de la réaction. Toutefois, en dissolvant l'éther dans la soude et en ajoutant une solution étendue de nitrite de sodium, puis de l'acide sulfurique faible, on obtient une liqueur cédant à l'éther un acide cristallisé qui, par addition

d'une goutte de soude, donne la coloration rouge, caractéristique des acides nitroliques.

Je crois donc qu'il ne peut rester aucun doute, malgré quelques différences de détail, et que le produit de l'action du nitrite de sodium sur le bromo-propionate d'éthyle est bien l'éther nitroso-propionique. Le rendement est d'ailleurs faible et ne s'élève qu'à 8 pour 100 du poids de l'éther bromé. Je dirai dans un instant comment j'ai pu l'améliorer notablement et l'élever jusqu'à 40 pour 100 du poids de l'éther bromé.

Dinitroso-dilactate d'éthyle.



L'addition d'eau au produit de la réaction du nitrite de sodium sur le bromo-propionate d'éthyle en précipite une huile jaune rougeâtre, du reste relativement peu abondante. La nature de celle-ci m'a paru longtemps douteuse, sa purification est difficile puisqu'elle ne peut être ni distillée ni solidifiée : elle est souillée d'éther bromé et surtout de nitroso-propionate d'éthyle, au point de déposer des cristaux de celui-ci par les froids de l'hiver. L'éther nitroso propionique s'enlève facilement par agitation avec de la soude au vingtième ; l'élimination de l'éther bromé présente au contraire de grandes difficultés : après de nombreuses tentatives, sans résultat, j'y suis arrivé en distillant à plusieurs reprises le produit avec de l'eau, tant que celle-ci passe laiteuse. L'éther bromé s'entraîne, en effet, dans ces conditions, et il reste dans le ballon un liquide jaunâtre qui ne renferme plus que des traces de brome. Le procédé est, du reste, peu avantageux et la majeure partie du produit est détruite.

L'huile jaunâtre, un peu plus dense que l'eau, ainsi obtenue a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,763
Acide carbonique.....	1,235
Eau.....	0,429

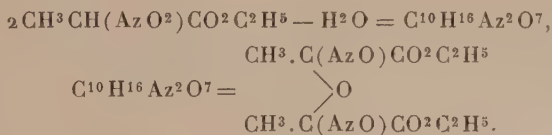
Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,901
Volume d'azote.....	83 ^{cc}
Température.....	21°
Pression atmosphérique.....	745 ^{mm} ,5

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ Az ² O ⁷ .
C.....	44,14	43,48
H.....	6,22	5,80
Az.....	10,20	10,14

L'analyse conduit donc à la formule C¹⁰H¹⁶Az²O⁷, ce qui permet de considérer le produit comme le dinitroso-dilactate d'éthyle, formé par soudure de deux molécules de nitro-propionate d'éthyle, avec élimination des éléments de l'eau



L'impossibilité de distiller ou de faire cristalliser le produit peut, il est vrai, laisser quelques doutes, mais ils ne sont guère vraisemblables. En effet, la réaction du nitrite de sodium sur le bromo-propionate de méthyle a donné le dinitroso-dilactate de méthyle, bien cristallisé et dont la formule est bien établie et elle est de tous points com-

parable à celle de l'éther éthylique sur le nitrite alcalin; il ne semble donc point admissible que le résultat analytique soit dû à une simple coïncidence.

Du reste, il y a une similitude absolue entre les propriétés du liquide huileux ainsi obtenu et celles des cristaux méthylés : comme ceux-ci, l'huile jaunâtre s'attaque facilement par l'eau de baryte, avec dégagement de vapeurs ammoniacales et dépôt de carbonate de baryte. La solution possède, comme dans le cas précédent, des propriétés réductrices intenses qui indiquent la présence de l'hydroxylamine : réduction des sels d'or, d'argent, de mercure, décoloration du permanganate de potasse, coloration bleue du mélange de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique : évaporée à sec, après élimination de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, elle laisse, de la même manière que le produit méthylé, un sel qui offre les réactions et la composition de l'acétate de baryum :

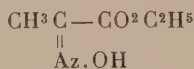
Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,775
Sulfate de baryte	0 ^{gr} ,704

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Ba pour 100	53,43	53,76

Je pense donc qu'il ne peut y avoir de doutes et que la réaction du bromo-propionate d'éthyle, parallèle de tous points à celle de l'éther méthylé correspondant, donne des produits semblables : nitroso-propionate d'éthyle et dinitroso-dilactate d'éthyle.

Nitroso-propionate d'éthyle.



Dans la réaction effectuée comme je viens de la décrire,

le rendement en éther nitroso-propionique est peu satisfaisant : 8 pour 100 du poids de l'éther bromé employé, mais il est facile de transformer ce mode de formation en un procédé de préparation donnant d'excellents résultats : Il suffit pour cela d'additionner l'éther bromo-propionique d'une solution aqueuse de nitrite de sodium et d'une quantité d'alcool telle que le tout fasse un mélange homogène qu'on abandonne ensuite quelque temps à lui-même.

100^{gr} de bromo-propionate d'éthyle sont additionnés de 100^{gr} de nitrite de sodium dissous dans 300^{gr} d'eau et 300^{gr} d'alcool. L'éther reste dissous; du reste, s'il s'en séparait une petite quantité, elle disparaîtrait au bout de quelques heures. Le mélange est laissé pendant dix jours en repos à la température du laboratoire, puis versé dans une grande cuvette à photographie et abandonné à l'évaporation spontanée : de magnifiques aiguilles brillantes ne tardent pas à se séparer. On laisse la matière se dessécher complètement, ce qui se fait en quelques jours, si la température ambiante n'est pas trop basse, puis on épuise la masse solide, trois fois à l'éther en employant en tout 400^{cc} de dissolvant.

La solution éthérée est abandonnée dans une capsule tarée à l'air libre, puis après évaporation de la majeure partie de l'éther, dans une étuve chauffée à 100° jusqu'à ce que la capsule ne diminue plus de poids. Il reste alors 44^{gr} de nitroso-propionate d'éthyle pour 100^{gr} d'éther bromé mis en réaction. Le rendement théorique serait de 72^{gr}.

Il n'est même pas nécessaire d'employer de l'éther bromo-propionique rectifié, l'éther brut donne de très bons résultats. On peut alors opérer ainsi qu'il suit : dissoudre 500^{gr} de nitrite de sodium dans un litre d'eau, ajouter 1500^{gr} d'alcool et 500^{gr} d'éther bromé brut; le produit est homogène; on l'abandonne pendant dix jours

à lui-même, puis on le fait cristalliser; on obtient ainsi un poids de cristaux égal à 30 pour 100 environ du poids de l'éther bromé employé.

Il est bon d'attendre dix jours au moins avant de laisser évaporer le produit, surtout si l'on fait la préparation en hiver; après quatre jours, il se séparerait une assez grande quantité de gouttelettes huileuses d'éther bromo-propionique à l'odeur caractéristique et désagréable. Le rendement est alors diminué d'environ un quart; enfin, j'ajouterai que si l'on était pressé d'obtenir le nitroso-propionate d'éthyle, on pourrait opérer à chaud. On chauffe alors pendant une heure à reflux un mélange de 90^{gr} d'éther bromé, de 70^{gr} de nitrite de sodium dissous dans 100^{gr} d'eau et de 200^{gr} d'alcool. La petite quantité d'éther bromé demeuré indissous disparaît rapidement, mais le produit est plus jaune et le rendement moins bon.

Cette modification, dans les conditions primitives de l'expérience, quintuple donc le rendement tout d'abord obtenu en nitroso-propionate d'éthyle. Un dosage d'azote a du reste montré qu'il n'y avait point d'erreur sur la nature du produit.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,643
Volume d'azote.....	61 ^{cc}
Température.....	16°
Pression atmosphérique.....	752 ^{mm} ,7

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	10,95	10,69

Le mécanisme de la formation de ce composé m'a paru longtemps douteux; on devait s'attendre, en effet, à l'apparition du dérivé nitré et non à celle du dérivé nitrosé; celui-ci prend naissance par suite de l'action réductrice exercée par l'excès de nitrite de sodium qui, par consé-

quent, doit passer à l'état de nitrate; c'est ce que montre parfaitement l'expérience. J'avais, du reste, depuis longtemps, remarqué que deux molécules environ de nitrite de sodium sont nécessaires pour décomposer totalement une molécule d'éther bromé, ce qui s'explique facilement si l'on admet que la première transforme d'abord le bromo-propionate d'éthyle en nitro-propionate, qui se réduit ensuite en nitroso-propionate au contact de la seconde.

La formation du nitrate alcalin est facile à mettre en évidence; on y arrive le plus nettement en remplaçant le nitrite de sodium par le nitrite de potassium, ce qui, d'ailleurs, ne semble guère avantageux pour la préparation du nitroso-propionate d'éthyle. L'action est en effet beaucoup plus lente, probablement à cause de la solubilité moindre de l'éther bromé dans la solution hydro-alcoolique du nitrite de potassium.

J'ai abandonné pendant quinze jours un mélange de 85^{gr} de nitrite de potassium, dissous dans son double poids d'eau, et de 90^{gr} de bromo-propionate d'éthyle étendu de 360^{gr} d'alcool, c'est-à-dire deux molécules de nitrite parfaitement pur pour une molécule d'éther. La séparation du liquide en deux couches a subsisté presque jusqu'à la fin; le produit est alors versé dans une cuvette photographique où il se dessèche lentement. La masse est alors épuisée à l'éther pour en extraire le nitroso-propionate d'éthyle, lavée avec un peu d'eau et cristallisée plusieurs fois dans de l'alcool à 40°. J'ai fini par obtenir ainsi un sel entièrement débarrassé de bromure de potassium et qui à l'analyse s'est trouvé être de l'azotate de potassium pur.

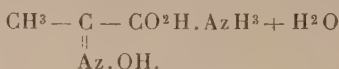
Enfin, pour obtenir le nitroso-propionate d'éthyle cristallisé en belles aiguilles, il faut le dissoudre dans trois fois son poids d'alcool et ajouter à la solution de deux à trois volumes d'eau; par évaporation spontanée, l'éther

nitrosé se sépare bientôt en longues et belles aiguilles d'un éclat satiné.

En résumé, le nitroso-propionate d'éthyle devient ainsi l'un des corps de la Chimie organique dont la préparation est la plus facile, tandis qu'elle était longue et coûteuse par le procédé de Meyer et Züblin, qui ne purent guère obtenir que 2^{gr}, 5 de produit en traitant par l'acide azoteux 15^{gr} d'éther méthyl-acétyl-acétique (¹). Il servira donc très avantageusement de point de départ et de matière première pour la formation des autres dérivés nitroso-propioniques.

Je n'ajouterai que quelques détails aux propriétés de ce composé, déjà décrit par Meyer et Züblin. Il s'entraîne très facilement par la vapeur d'eau, et l'on ne peut, sans perte sensible, concentrer même au bain-marie ses solutions aqueuses; il se dissout très facilement, non seulement dans les alcalis fortement étendus, mais aussi dans l'ammoniaque, dans les solutions aqueuses des amines de la série grasse, dans l'aniline, la méthylaniline et même dans l'acide sulfurique concentré d'où l'addition d'eau le reprécipite inaltérée. Traité à froid par un courant de chlore sec, il se colore en bleu verdâtre, se liquéfie en un liquide bleu, puis se détruit totalement sans qu'il se forme de dérivé substitué.

Nitroso-propionate d'ammoniaque.



Un certain nombre de nitroso-propionates métalliques (nitroso-propionates de potassium, de baryum et de

(¹) Voir aussi les procédés indirects d'Ebert (*Annales de Liebig*, t. CCXXIX, p. 62 et de Bergreen (*Berichte*, t. XX, p. 533).

cuivre) ont été préparés par H. Gutknecht (*Berichte*, t. XIII, p. 1116), mais les sels formés par l'acide nitroso-propionique avec l'ammoniaque et avec les amines n'ont pas été encore décrits. Ils s'obtiennent aisément en ajoutant un excès de la solution alcaline à l'acide nitroso-propionique, préalablement dissous dans l'eau ou mieux dans l'alcool, puis en abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée.

L'acide nitroso-propionique qui a servi à ces préparations provenait de la saponification de son éther éthylique. Celui-ci était dissous d'abord dans un excès de soude concentrée et la solution laissée en repos pendant toute une nuit. Le lendemain, on étendait d'eau, on acidulait par de l'acide azotique dilué, puis on précipitait par le nitrate d'argent. Le sel argentique bien lavé était alors mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu; après plusieurs jours de contact, on filtrait et l'on évaporait à cristallisation à une très douce chaleur. Les cristaux obtenus étaient essorés entre des doubles de papier-filtre, lavés à l'éther pour enlever toute trace d'acide chlorhydrique. On sait, en effet, que l'acide nitroso-propionique est très médiocrement soluble dans l'éther. Les cristaux ainsi purifiés étaient enfin redissous, le liquide saturé par un excès d'ammoniaque et mis à cristalliser dans une capsule.

En opérant ainsi, on obtient après deux jours de belles aiguilles très longues, d'un éclat satiné. Elles sont formées, comme le montre le dosage de l'azote, par le nitroso-propionate d'ammoniaque cristallisé avec une molécule d'eau. Le sel de potassium décrit par Gutknecht possède de même une molécule d'eau de cristallisation.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 350
Volume d'azote.....	64 ^{cc}
Température.....	19 ⁿ
Pression atmosphérique.....	750 ^{mm} , 3

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	20,40	20,29

Propriétés. — Le nitroso-propionate d'ammoniaque est en aiguilles blanches, d'un éclat satiné, rappelant l'aspect des fibres d'amiante et de plusieurs centimètres de longueur. Il perd très facilement, par exposition à l'air et mieux encore dans le vide sec, son eau de cristallisation, en même temps il devient opaque et sans éclat, tout en gardant sa forme primitive. Il est alors anhydre, ainsi que le montre l'analyse.

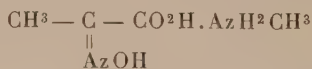
Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,392
Volume d'azote.....	79 ^{cc}
Température.....	18°
Pression atmosphérique.....	750 ^{mm} ,7

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	23,0	23,3

Le nitroso-propionate d'ammoniaque se dissout très facilement dans l'eau et la solution aqueuse précipite abondamment le nitrate d'argent; il se dissout lentement dans l'alcool. Lorsqu'il est cristallisé avec une molécule d'eau, il subit la fusion aqueuse vers 70°. Vers 100°, il se solidifie en devenant anhydre. A 170°, il se décompose rapidement en fusant, et ne peut par conséquent fournir, par sa calcination, la nitroso-propionamide.

Nitroso-propionate de méthylamine.



Le nitroso-propionate de méthylamine s'obtient comme

celui d'ammoniaque, en ajoutant un léger excès de méthylamine aqueuse à une solution alcoolique d'acide nitroso-propionique, puis en abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors rapidement une poudre cristalline brillante, qu'un dosage d'azote montre formée par le nitroso-propionate de méthylamine anhydre.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,410
Volume d'azote	77 ^{cc}
Température	23°
Pression atmosphérique.....	752 ^{mm} ,8

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	20,95	20,89

D'où il résulte qu'à l'inverse du sel ammoniacal le sel de méthylamine ne renferme point d'eau de cristallisation; pour arriver à une certitude complète, on redissout dans l'eau le sel précédent qui s'était déposé en liqueur alcoolique, et on laisse de nouveau cristalliser, par évaporation, à la température ordinaire. Le sel retiré tout humide de son eau-mère, et séché entre des doubles de papier-filtre, donne à l'analyse un résultat identique au précédent :

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,368
Volume d'azote	69 ^{cc}
Température	21°
Pression atmosphérique.....	751 ^{mm} ,4

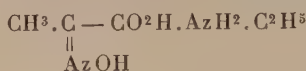
ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
	21,05	20,89

Le nitroso-propionate de méthylamine est une poudre

cristalline brillante, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu. Vers 140°, il fond et se décompose vivement.

Nitroso-propionate d'éthylamine.



Ce sel s'obtient comme les précédents et se présente sous la forme d'aiguilles brillantes entrelacées, très solubles dans l'eau. A l'analyse, il a donné

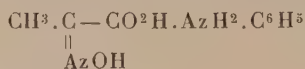
Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 385
Volume d'azote.....	63 ^{cc}
Température	17°
Pression atmosphérique.....	751 ^{mm}

d'où l'on a comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	18,74	18,91

ses propriétés sont semblables à celles du composé précédent.

Nitroso-propionate d'aniline.



Dans le but de préparer la phényl-nitroso-propionamide, j'ai formé le nitroso-propionate d'aniline en ajoutant une solution alcoolique d'aniline en léger excès à de l'acide nitroso-propionique dissous dans de l'alcool faible. La liqueur se trouble tout de suite, et laisse déposer des cristaux nacrés qui, en se desséchant à l'air libre, perdent leur éclat et brunissent légèrement. Ils constituent alors le nitroso-propionate d'aniline anhydre ainsi que le montre l'analyse :

Poids de matière employée.....	0 ^{gr} ,547
Volume d'azote	70 ^{cc}
Température.....	25°
Pression atmosphérique.....	754 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

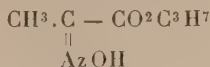
	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.	14,15	14,28

Le nitroso-propionate d'aniline est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool; chauffé, il fond vers 140° en se décomposant vivement et ne peut, par suite, par sa calcination modérée, permettre d'obtenir la phényl-nitroso-propionamide.

NITROSO-PROPIONATES DE PROPYLE, D'ISOPROPYLE ET D'ALLYLE.

MM. Victor Meyer et Züblin n'avaient préparé que le nitroso-propionate d'éthyle, et les autres éthers nitroso-propioniques étaient encore inconnus. J'ai obtenu, comme je l'ai dit plus haut, le nitroso-propionate de méthyle dans la réaction du nitrite de sodium sur le bromopropionate de méthyle. Quant aux éthers des alcools homologues supérieurs, ils s'obtiennent assez aisément en chauffant le nitroso-propionate d'argent avec un iodure alcoolique.

Nitroso-propionate de propyle.



Ce corps se prépare facilement en chauffant, pendant quelques heures à reflux, un mélange de nitroso-propionate d'argent en léger excès, d'iodure de propyle et d'alcool propylique. On jette alors sur un filtre, on lave à

l'éther le dépôt des sels d'argent, puis on abandonne les liquides filtrés à l'évaporation spontanée, et l'on purifie le produit en le faisant recristalliser dans l'éther. Il est alors soumis à l'analyse

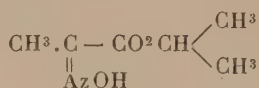
Poids de matière employée.....	0 ^{gr} ,765
Volume d'azote.....	64 ^{cc}
Température.....	17°
Pression atmosphérique.....	747 ^{mm} ,6

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	9,53	9,58

Le nitroso-propionate de propyle est en jolies écailles nacrées brillantes, fusibles à 69°.

Nitroso-propionate d'isopropyle.



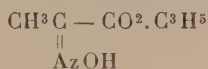
Il se prépare comme le corps précédent en chauffant à reflux un mélange de nitroso-propionate d'argent, d'iodure d'isopropyle et d'éther. Il se présente sous la forme d'aiguilles brillantes, d'un aspect semblable à celui de l'éther éthylique correspondant. Il fond à 97°-98°.

Analyse.

Poids de matière employée.....	0 ^{gr} ,739
Volume d'azote.....	63 ^{cc}
Température.....	17°5
Pression atmosphérique.....	747 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	9,69	9,58

Nitroso-propionate d'allyle.

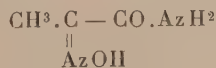
Il se prépare, comme les composés précédents, en chauffant à reflux du nitroso-propionate d'argent avec de l'éther et de l'iodure d'allyle. Ce dernier avait été préparé par le procédé de M. Béhal. On épuise, à l'éther, le produit de la réaction, puis la liqueur éthérée est livrée à l'évaporation spontanée. Il se sépare des aiguilles brillantes, mais imprégnées d'une matière brun jaunâtre, qu'on élimine à grand peine par une série de recristallisations dans l'éther et par lavage à l'eau très légèrement ammoniacale; elles fondent à 85°.

Analyse.

Poids de matière employée.....	0 ^{gr} ,542
Volume d'azote.....	49 ^{cc}
Température.....	21 ^o
Pression atmosphérique.....	746 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	10,0	9,79

Nitroso-propionamide. Oxime de l'amide pyruvique.

Sur le conseil qu'a bien voulu me donner M. Friedel, j'ai traité l'éther nitroso-propionique par l'ammoniaque, dans le but de rechercher si celle-ci agit sur le groupement fonctionnel (CAzOH)^{II} ou s'il y a simplement formation d'une amide.

Le nitroso-propionate d'éthyle est introduit dans un tube avec de l'ammoniaque aqueuse en grand excès; il se dissout immédiatement dans le liquide alcalin. Le tube est alors scellé et chauffé pendant trois heures environ à 100°. Au bout de ce temps, le tube refroidi renferme une matière cristalline, qu'on redissout dans l'ammoniaque; on filtre et l'on abandonne à l'évaporation spontanée. Dès le lendemain, la liqueur a laissé déposer des cristaux durs et craquants, qui sont bien la nitroso-propionamide, ainsi que le montre l'analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière employée.....	0,875 ^{gr}
Acide carbonique.....	1,135
Eau.....	0,479

Dosage de l'azote.

Matière employée.....	0 ^{gr} ,565
Volume d'azote.....	88 ^{cc}
Température.....	18 ⁿ
Pression atmosphérique.....	752 ^{mm} ,6

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
C.....	35,37	35,29
H.....	6,06	5,88
Az.....	27,54	27,45

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'opérer en tubes scellés, la réaction se faisant dès la température ordinaire; il suffira donc, pour obtenir la nitroso-propionamide, d'abandonner à elle-même, pendant quarante-huit heures, la solution ammoniacale de l'éther nitroso-propionique; puis de laisser la liqueur à l'évaporation spontanée. A mesure que le gaz ammoniac se dégage, l'amide nitrosée,

très peu soluble dans l'eau pure, se dépose. Le rendement est meilleur et le produit presque blanc, au lieu d'être jaunâtre comme celui préparé en tubes scellés.

On voit donc que l'ammoniaque agit ici comme sur le dinitroso-dilactate de méthyle, en respectant les groupes nitrosés et en transformant les éthers simplement en amides.

Propriétés. — La nitroso-propionamide est un corps cristallisé, tantôt en petits grains durs, tantôt en petites aiguilles entrelacées assez brillantes, quelquefois en cristaux striés assez volumineux. Elle est souvent imprégnée d'une trace de matière jaunâtre, dont on la débarrasse à grand peine. Elle est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais elle se dissout aisément dans l'ammoniaque. Elle fond à 170° , en se décomposant vivement, elle dégage de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Il se sublime, en même temps, une matière brillante, légère, ressemblant à de l'acide benzoïque sublimé; ces cristaux ne sont autres que de la nitroso-propionamide non décomposée, ainsi que l'a montré l'analyse :

Poids de matière employée.....	$0^{\text{gr}}, 171$
Volume d'azote	41^{cc}
Température	16°
Pression atmosphérique.....	$746^{\text{mm}}, 7$

ce qui donne

Trouvé.	Calculé.
27,43	27,45

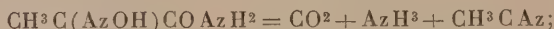
mais la majeure partie du produit se décompose en laissant un fort résidu charbonneux.

En même temps, il distille un liquide aqueux, tenant en suspension quelques gouttelettes huileuses et répandant l'odeur bien connue de l'acéto-nitrile; pour caractériser ce corps, je l'ai transformé, par fixation d'eau, en

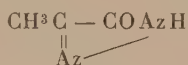
acide acétique; au liquide distillé, on ajoute un peu d'eau, puis le double volume d'acide sulfurique et l'on chauffe quelque temps vers 100° ; on ajoute de l'eau et l'on distille très doucement quelques gouttes de liquide; celles-ci, neutralisées par l'ammoniaque, donnent, par le nitrate d'argent, un précipité, que l'analyse montre formé d'acétate d'argent.

$0^{\text{gr}}, 233$ de matière donnent, par calcination, $0^{\text{gr}}, 151$ d'Ag, ce qui correspond à 64,80 pour 100 Ag, la théorie exigeant 64,67 pour 100.

La formation de ces produits s'explique facilement par l'équation



mais, malgré de nombreux essais, on n'a pu obtenir une élimination d'eau entre les groupements AzOH et AzH^2 , de manière à arriver au composé à chaîne fermée



la matière, maintenue longtemps à 120° , reste inaltérée.

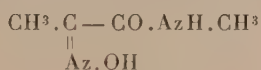
Je croyais que la nitroso-propionamide n'avait pas encore été préparée, mais tandis que mon travail était en cours d'impression, j'ai appris que von Miller et Plöchl (*Ber.*, t. XXVI, p. 1551; 1893), en soumettant à l'action à la fois hydratante et réductrice de l'acide sulfurique le nitrile de l'acide amidoxylpropionique



formé par la fixation de l'acide cyanhydrique sur l'acétaldoxime ont déjà obtenu ce composé qu'il décrivent du reste très rapidement. Je me bornerai à faire remarquer que le procédé que j'ai employé est beaucoup plus rapide et plus direct et s'applique aux nitroso-propionamides

substituées, ce qui n'a pas lieu pour la réaction de von Miller et Plöchl. La même remarque doit être faite à propos de la nitroso-butyramide.

Méthyl-nitroso-propionamide.



La méthylamine aqueuse à 33 pour 100 dissout immédiatement le nitroso propionate d'éthyle; la solution est chauffée pendant trois heures, en tubes scellés, à 100°; par refroidissement, il ne se forme point de cristaux, comme dans la préparation de la nitroso-propionamide. Le contenu des tubes, abandonné à l'évaporation spontanée, devient un peu, à la fois, visqueux et épais; après un séjour d'une semaine dans une cloche, au-dessus d'acide sulfurique concentré, il finit par se prendre en une masse formée de petits grains cristallins.

L'analyse montre que le produit obtenu est bien la méthyl-nitroso-propionamide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0,598 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,901
Eau.....	0,392

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,57,361
Volume d'azote.....	76 ^{cc}
Température.....	20 ^o
Pression atmosphérique.....	751 ^{mm}

ce qui donne

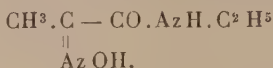
	Trouvé.	Calculé.
C.....	41,68	41,37
H.....	7,29	6,90
Az.....	24,30	24,13

L.

4

Propriétés. — La méthyl-nitroso-propionamide est en petits grains blancs facilement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et même dans l'éther. Elle fond à 86° sans paraître se décomposer notablement.

Éthyl-nitroso-propionamide.



L'éthyl-nitroso-propionamide est beaucoup plus difficile à obtenir que les amides précédentes à cause de sa grande solubilité dans l'eau avec laquelle elle forme des solutions sirupeuses qui ne cristallisent qu'avec une lenteur désespérante, même dans le vide sec.

L'éthylamine aqueuse à 33 pour 100 dissout immédiatement le nitroso-propionate d'éthyle, la solution est abandonnée pendant trois ou quatre jours à elle-même, puis versée dans une capsule qui est laissée pendant près de deux semaines sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré : au bout de ce temps le produit est devenu visqueux et commence à laisser déposer quelques petits cristaux, mais ceux-ci n'augmentent que très lentement. On épuise alors à l'éther et la solution étherée est évaporée au bain-marie; après que l'éther a disparu il reste un liquide épais, visqueux et légèrement jaunâtre. Dans le vide sec il se prend en masse au bout de quarante-huit heures. La masse cristalline obtenue est essorée plusieurs fois entre des doubles de papier-filtre elle se débarrasse ainsi des produits huileux qui l'imprègnent et devient parfaitement blanche.

Le dosage de l'azote montre que le produit obtenu est bien l'éthyl-nitroso-propionamide :

Poids de matière employée.....	0 ^{gr} , 357
Volume d'azote.....	69 ^{cc}
Température.....	24°
Pression atmosphérique.....	749 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	21,35	21,53

Propriétés. — L'éthyl-nitroso-propionamide est en petits grains cristallins brillants, d'aspect saccharoïde, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther. Elle fond à 36°-37°.

On voit donc que l'introduction, dans la molécule de la nitroso-propionamide, de radicaux alcooliques de plus en plus lourds, a pour résultat d'abaisser progressivement le point de fusion et d'augmenter la solubilité dans l'eau et les dissolvants neutres :

	Point de fusion.
Nitroso-propionamide.....	170°
Méthyl-nitroso-propionamide.....	86
Éthyl-nitroso-propionamide.....	36

Je n'ai pu arriver à préparer la phényl-nitroso-propionamide; l'aniline dissout facilement l'éther nitroso-propionique, mais sans qu'il y ait de réaction, soit après plusieurs jours de contact à froid, soit après plusieurs heures d'ébullition à reflux.

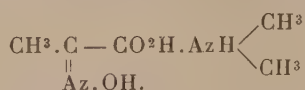
ACTION DES AMINES SECONDAIRES SUR L'ÉTHÉR NITROSO-PROPIONIQUE.

L'ammoniaque et les amines primaires en solution aqueuse transforment aisément le nitroso-propionate d'éthyle en amides correspondantes, ainsi que je viens de le démontrer par la préparation de la nitroso-propionamide, de la méthyl et de l'éthyl-nitroso-propionamide. Il était intéressant de rechercher s'il en serait de même des amines secondaires.

Pour le dire immédiatement, les quatre amines secondaires examinées à ce point de vue, la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine, et la diisobutylamine

ont donné le même résultat. Leurs solutions aqueuses ou hydro-alcooliques ont transformé le nitroso-propionate d'éthyle en nitroso-propionate de l'amine secondaire employée.

Nitroso-propionate de diméthylamine.



10^{gr} de nitroso-propionate d'éthyle sont ajoutés à 20^{gr} d'une solution aqueuse de diméthylamine à 33 pour 100; ils s'y dissolvent immédiatement : on abandonne alors le mélange à lui-même pendant deux jours, puis on laisse cristalliser le liquide jaunâtre obtenu par évaporation spontanée à l'air libre : il laisse alors rapidement déposer de beaux cristaux légèrement colorés en jaune mais devenant incolores par recristallisation dans l'eau. Ces cristaux ne sont point, comme il était naturel de le penser à première vue, la diméthyl-nitroso-propionamide, mais bien le nitroso-propionate de diméthylamine : c'est ce que montre nettement l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0,631 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,929
Eau.....	0,479

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} , 374
Volume d'azote.....	63 ^{cc}
Température.....	23°
Pression atmosphérique.....	752 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
C.	40,15	40,54
H.	8,41	8,10
Az.	18,95	18,91

D'où il suit que suivant toutes probabilités la diméthylamine, en réagissant sur l'éther nitroso-propionique, l'a d'abord transformé en diméthyl-nitroso-propionamide; puis celle-ci, à mesure de sa formation, s'est unie aux éléments d'une molécule d'eau pour donner le sel d'amine secondaire correspondant.

Le résultat de l'analyse, c'est-à-dire la formation du nitroso-propionate de diméthylamine et non de la diméthyl-nitroso-propionamide est du reste facile à vérifier : tandis que les alcalamides obtenues par la réaction des solutions aqueuses des amines primaires sur l'éther nitroso-propionique, par exemple l'éthyl-nitroso-propionamide, ne précipitent pas par le nitrate d'argent, la solution du nitroso-propionate de diméthylamine donne de suite un précipité abondant de nitroso-propionate d'argent. C'est en effet ce que montre l'analyse.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,890
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,604

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100	51,10	51,42

Ce résultat est assez intéressant puisqu'il tend d'abord à établir la facilité de l'hydratation des alcalamides nitroso-propioniques secondaires, mais surtout parce qu'il conduit à une diagnose aisée des amines primaires et secondaires isomères : l'éthylamine, par exemple, donne avec le nitroso-propionate d'éthyle, une solution sirupeuse, très difficilement cristallisable; les cristaux obtenus, redissous dans l'eau, ne précipitent pas par le nitrate

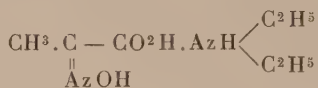
d'argent; la diméthylamine, au contraire, donne une liqueur aisément cristallisable et les cristaux, après avoir été redissous, précipitent immédiatement par le nitrate d'argent.

Le dosage de l'azote dans les cristaux pourra du reste très facilement confirmer le résultat, puisqu'il existe une différence de plus de 2 pour 100 entre les teneurs en azote des deux composés.

Calculé pour	
$\text{CH}_3.\overset{\text{C}}{\underset{\text{Az OH}}{\parallel}}-\text{CO Az H}.\text{C}^2\text{H}^5$	$\text{CH}_3.\overset{\text{C}}{\underset{\text{Az OH}}{\parallel}}.\text{CO}^2\text{H Az H} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Az pour 100 ...	21,5
	18,9

Propriétés. — Le nitroso-propionate de diméthylamine se présente en beaux cristaux prismatiques brillants, quelquefois de dimension considérable : ils sont très solubles dans l'eau et cristallisent rapidement par l'évaporation spontanée de leur solution aqueuse; ils sont beaucoup moins solubles dans l'alcool que dans l'eau.

Nitroso-propionate de diéthylamine.



La diéthylamine en solution aqueuse exerce la même action que la diméthylamine sur l'éther nitroso-propionique : 5^{gr} de nitroso-propionate d'éthyle sont délayés dans 10^{gr} d'eau et additionnés de 5^{gr} de diéthylamine anhydre. Les cristaux de l'éther nitrosé se dissolvent immédiatement. La liqueur obtenue est alors abandonnée à elle-même pendant deux jours. Dès le lendemain, il s'est déjà déposé quelques cristaux. Après quarante-

huit heures, le tout est livré à l'évaporation spontanée. Il se sépare rapidement, vu la haute température de l'été, de belles aiguilles blanches, aplaties, que l'analyse montre être le nitroso-propionate de diéthylamine.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,522
Acide carbonique	0,907
Eau.....	0,445

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,360
Volume d'azote.....	52 ^{cc}
Température	22°
Pression atmosphérique	751 ^{mm} ,9

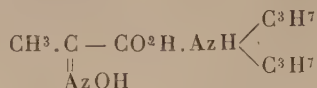
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	47,38	47,71
H.....	9,46	9,09
Az.....	16,10	15,91

De même que dans le cas précédent, les cristaux redissous dans l'eau donnent, avec le nitrate d'argent, un abondant précipité de nitroso-propionate d'argent.

Propriétés. — Le nitroso-propionate de diéthylamine est en aiguilles blanches, aplaties, souvent entrelacées; il est très soluble dans l'eau, mais sa solubilité est nettement moindre que celle du nitroso-propionate de diméthylamine; il se dissout un peu dans l'alcool.

Nitroso-propionate de dipropylamine.



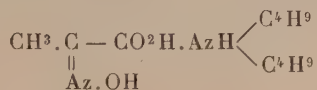
5^{gr} de dipropylamine sont ajoutés à 10^{gr} d'eau où l'on a délayé 4^{gr} de nitroso-propionate d'éthyle : l'amine dissout immédiatement l'éther nitrosé et vient former une couche huileuse à la surface de l'eau. Après deux ou trois jours, comme il ne semblait point se passer de réaction, on ajoute assez d'alcool pour obtenir un liquide homogène et on laisse encore en repos pendant quatre jours, puis on abandonne le produit à l'évaporation spontanée. Il se dépose une poudre jaunâtre, amorphe, qui est lavée à l'éther pour enlever le nitroso-propionate d'éthyle qui aurait pu échapper à la transformation : il reste alors une substance pulvérulente qui n'a pu être débarrassée de l'impureté jaunâtre qui la souille. Elle présente néanmoins la composition du nitroso-propionate de dipropylamine ainsi que le montre le dosage de l'azote :

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,534
Volume d'azote.....	65 ^{cc}
Température.....	30°
Pression atmosphérique.....	749,3

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	13,70	13,72

La matière redissoute dans l'eau précipite du reste abondamment par le nitrate d'argent.

Nitroso-propionate de diisobutylamine.

10^{gr} de diisobutylamine sont ajoutés à 7^{gr} de nitroso-propionate d'éthyle délayés dans 20^{gr} d'eau. L'amine dissout immédiatement l'éther nitrosé et vient former une couche huileuse à la surface de l'eau. Dès le lendemain, il se dépose des cristaux blancs et grenus au fond du flacon. On laisse encore en repos pendant quelques jours.

Les cristaux obtenus représentent bien le nitroso-propionate de diisobutylamine ainsi que le montre l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,522
Acide carbonique.....	1 ^{gr} ,084
Eau.....	0 ^{gr} ,503

Dosage de l'azote.

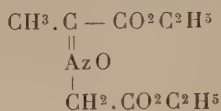
Poids de matière.....	0 ^{gr} ,646
Volume d'azote.....	71 ^{cc}
Température.....	19°
Pression atmosphérique.....	734 ^{mm} ,7

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
C.....	56,63	56,89
H.....	10,49	10,34
Az.....	12,10	12,05

Propriétés. — Le nitroso-propionate de diisobutylamine est en masses nettement cristallines, quelquefois très volumineuses, médiocrement solubles dans l'eau; la solution précipite de suite et abondamment par le nitrate d'argent.

Glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle.



L'éther nitroso-propionique renfermant le groupement $(\text{C} = \text{AzOH})^1$, on devait penser qu'il serait aisé d'y substituer à l'hydrogène, comme cela se présente d'ordinaire pour les oximes, soit un radical alcoolique, soit un reste moléculaire de même valence. Les résultats ne confirment que médiocrement ces prévisions théoriques.

La facile solubilité de l'éther nitroso-propionique dans les solutions alcalines, même très étendues, semblait indiquer que le sodium se substituerait facilement à l'hydrogène du groupement CAzOH . En effet, si l'on projette des fragments du métal alcalin dans la solution éthérée du nitroso-propionate d'éthyle, il se produit immédiatement une vive effervescence d'hydrogène, mais l'action se ralentit rapidement, le métal se recouvrant très vite d'un enduit blanc très adhérent qui supprime tout contact avec la liqueur éthérée. Il faut donc constamment écraser le métal avec une baguette de verre, de manière à le débarrasser de la croûte qui le recouvre. Le sodium finit par se transformer entièrement en une poudre blanche et légère qui est vraisemblablement le nitroso-propionate d'éthyle sodé. Mais ce produit est extrêmement instable et se décompose rapidement.

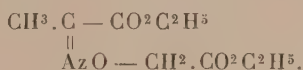
La poudre blanche ainsi obtenue est jetée sur un filtre, lavée à l'éther anhydre pour la débarrasser de l'éther nitroso-propionique en excès et séchée sur l'acide sulfurique. Ces opérations doivent s'effectuer aussi rapidement que possible, car le produit absorbe très aisément l'humidité atmosphérique en se transformant en une masse molle et visqueuse. Malgré toutes les précautions

prises, le nitroso-propionate d'éthyle sodé a subi une décomposition partielle, ainsi que l'a montré l'analyse :

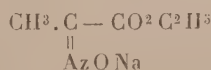
	Trouvé.	Calculé.
Na pour 100	16,6	15,03

Le nitroso-propionate d'éthyle sodé est donc extrêmement instable, ce qui explique pourquoi toutes les tentatives que j'ai faites pour le forcer à réagir soit sur les iodures alcooliques, soit sur les éthers des acides bromés sont restées absolument sans résultat.

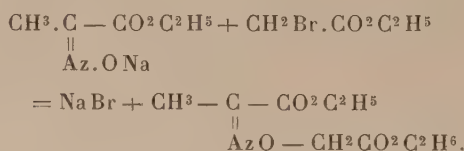
J'ai essayé de tourner la difficulté en dissolvant le sodium dans de l'alcool absolu et en ajoutant ensuite l'éther nitrosé, puis un iodure alcoolique ou un éther d'acide bromé; mais ici encore, dans la grande majorité des cas, je n'ai pu obtenir de réaction. Seul le bromacétate d'éthyle m'a permis d'obtenir la substitution à l'hydrogène du groupement (CAzOH)¹ du reste monovalent (CH³.CO².C²H⁵)¹ et de préparer ainsi le corps que j'appellerai le *glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle*, bien que cette appellation soit loin d'échapper à toute critique. Ce corps aura donc pour formule :



Préparation. — Pour obtenir ce composé, j'ajoute 25^{gr} de cristaux de nitroso-propionate d'éthyle à de l'alcool absolu où j'ai dissous préalablement un poids de sodium un peu supérieur à celui nécessaire pour sodier entièrement l'éther nitrosé, c'est-à-dire pour le transformer complètement en



soit 4^{gr},6 du métal alcalin, puis je verse dans la liqueur la quantité théorique de bromacétate d'éthyle, soit 33^{gr}. De suite, il se manifeste une réaction vive et il se sépare du bromure de sodium; on achève la décomposition en chauffant doucement au bain-marie; la réaction alcaline du liquide disparaît très rapidement. On ajoute alors une forte quantité d'eau et l'on épuise à l'éther: celui-ci, par évaporation spontanée, laisse déposer de petits cristaux qui restent parfois assez longtemps en surfusion. Pendant l'évaporation, on remarque qu'une quantité considérable d'éther bromacétique est restée inaltérée, et il est relativement difficile d'enlever aux cristaux obtenus les dernières traces de ce produit dont ils conservent longtemps l'odeur insupportable. On y arrive pourtant par une longue exposition à l'air. Le rendement est de la moitié du poids du nitroso propionate d'éthyle employé, soit de 12^{gr} à 13^{gr} avec les proportions indiquées plus haut. L'analyse élémentaire montre que la réaction s'est passée suivant l'équation



Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,674
Acide carbonique.....	1,226
Eau.....	0,424

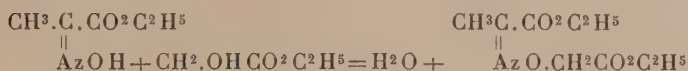
Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,818
Volume d'azote.....	46 ^{cc}
Température.....	14°
Pression atmosphérique.....	748 ^{mm} ,5

ce qui donne comme résultat :

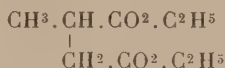
	Trouvé.	Calculé.
C.....	49,61	49,76
H.....	6,98	6,91
Az.....	6,60	6,45

Le corps ainsi obtenu peut être envisagé comme le produit de la condensation de l'éther glycolique et de l'éther nitroso-propionique, avec élimination des éléments de l'eau :

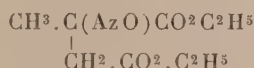


aussi je lui donnerai le nom de glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle, sans me dissimuler qu'il pourrait être mieux choisi, l'appellation de *glycolyle* convenant mieux à coup sûr au radical $(\text{CH}^2.\text{OH}.\text{CO})^1$ qu'au reste monovalent $(\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5)^1$, mais il m'a été impossible d'en trouver un autre plus satisfaisant.

On pourrait, il est vrai, considérer le composé comme dérivant de l'éther méthyl-succinique



par substitution du groupement AzO à l'hydrogène du chaînon $(\text{CH})^{\text{III}}$ et c'est ainsi que je l'avais formulé tout d'abord, mais cette constitution paraît totalement inadmissible, elle suppose en effet que, dans le corps ainsi regardé comme le nitroso-méthyl-succinate d'éthyle



la liaison des deux chaînes s'est faite par le carbone, ce

qui est incompatible avec la facile décomposition, avec régénération d'acide nitroso-propionique, que subit le composé quand on veut le saponifier, ainsi que je le montrerai plus loin. Cette décomposition s'explique beaucoup mieux en admettant, ce qui, du reste, est beaucoup plus rationnel d'après le mode de préparation, que les deux chaînes sont unies par l'intermédiaire du groupe AzO.

Propriétés. — Le glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches; par évaporation de sa solution éthérée, il cristallise en belles feuilles de fougère brillantes; il reste souvent en surfusion et ne se solidifie alors que par addition d'une parcelle déjà obtenue; il fond à 32° et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Il était intéressant de chercher à saponifier cet éther pour préparer l'acide et les sels correspondants. Le glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle se dissout aisément dans la soude moyennement concentrée, surtout sous l'influence d'une douce chaleur; si l'on neutralise alors la liqueur par l'acide azotique étendu, puis si l'on ajoute de l'azotate d'argent, on obtient immédiatement un précipité volumineux : pendant le lavage, il diminue progressivement de volume et quand on l'analyse, on le trouve formé de nitroso-propionate d'argent :

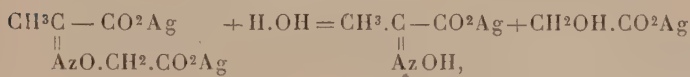
Poids de matière analysée	0,644
Chlorure d'argent	0,439

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100	51,31	51,42

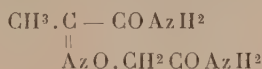
Ce résultat s'explique facilement si l'on admet que le glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle s'est d'abord trans-

formé en glycolyl-nitroso-propionate d'argent, puis que celui-ci s'est décomposé pendant le lavage en nitroso-propionate d'argent resté sur le filtre, et en glycolate d'argent soluble qui a disparu dans les eaux de lavage :



d'où il suit que l'acide glycolyl-nitroso-propionique n'a pu être préparé.

Glycolyl-nitroso-propionamide.



De même que les éthers nitrosés étudiés plus haut, le glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle se transforme très facilement en amide. Il suffit, pour opérer cette transformation, de le laisser pendant trois ou quatre jours en contact avec trois fois son poids d'ammoniaque aqueuse concentrée. Au bout de ce temps, les cristaux se sont changés en une matière blanche, légère et amorphe qu'on lave successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Le dosage de l'azote montre que le corps ainsi obtenu est bien la glycolyl-nitroso-propionamide :

Poids de la matière analysée...	0 ^{gr} , 326
Volume d'azote	75 ^{cc}
Température	17 [°]
Pression atmosphérique	751 ^{mm}

ce qui donne comme résultat

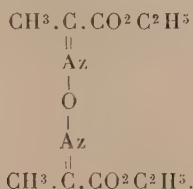
	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	26,35	26,47

Propriétés. — La glycolyl-nitroso-propionamide est une poudre blanche amorphe, peu soluble dans l'eau et les dissolvants neutres; elle fond à 205° en noircissant lentement.

Le bromacétate d'éthyle réagit donc aisément sur l'éther nitroso-propionique en présence de l'éthylate de sodium, mais le rendement en éther glycolyl-nitroso-propionique était loin d'être théorique. Les éthers des autres acides bromés ne réagissent ni à froid ni à chaud pour former des produits analogues à celui qui vient d'être étudié. Le β -chloro-propionate d'éthyle, préparé suivant la méthode de M. Moureu (*Annales de Chimie et de Physique*, 1893), donne, il est vrai, un dépôt abondant de chlorure de sodium dans la solution alcoolique mixte d'éthylate de sodium et d'éther nitroso-propionique. Si l'on ajoute de l'eau à la liqueur et si l'on épuise alors à l'éther, on retire simplement de l'éther nitroso-propionique régénéré. On sait en effet que les dérivés β -chloro-propioniques se dédoublent facilement en acide chlorhydrique et en composés acryliques quand on les traite par les solutions alcalines. C'est ce qui a dû se passer dans le cas présent. Le β -chloro-propionate d'éthyle, en présence de l'éther nitroso-propionique sodé, a dû se dédoubler en éther acrylique et en acide chlorhydrique qui a remis en liberté le nitroso-propionate d'éthyle.

Le nitro-méthane ayant, ainsi que l'a montré Lecco, la propriété de se souder à lui-même avec élimination des éléments de l'eau pour donner l'acide méthazonique et l'éther dinitroso-dilactique prenant naissance par un mécanisme identique aux dépens de l'éther nitro-propionique, on pouvait espérer observer des phénomènes du même ordre en traitant le nitroso-propionate d'éthyle par les agents de déshydratation. Deux molécules de ce corps pouvaient en effet s'unir avec élimination d'une molécule

d'eau pour former le composé



Mais ce composé doit être extrêmement instable, car dans les conditions où il doit prendre naissance, on n'obtient que des produits goudronneux : aussi exposerai-je brièvement les très nombreuses tentatives que j'ai faites pour l'obtenir.

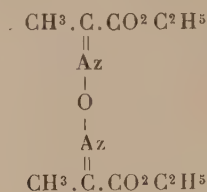
L'anhydride phosphorique n'agit point à froid ; si l'on chauffe légèrement il y a une réaction des plus vives, dégagement très abondant de gaz et la matière est carbonisée. Le chlorure de zinc fondu n'a pas d'action à la température ordinaire ; vers 100° l'éther nitrosé fond et aussitôt il se produit un dégagement tumultueux de gaz, formé surtout par de l'acide carbonique, et la matière se transforme en un goudron noir et épais.

A une solution de nitroso-propionate d'éthyle dans le chloroforme on ajoute du protochlorure de phosphore en quantité un peu supérieure à celle indiquée par la théorie ; en chauffant légèrement on voit se produire une forte quantité d'acide chlorhydrique : quand celui-ci ne se dégage plus, on évapore au bain-marie et il reste un goudron rougeâtre dont on n'a rien pu retirer.

Le chlorure de thionyle (SOCl_2) dissout l'éther nitrosé et il ne se dégage à froid que peu de gaz chlorhydrique : on chauffe très doucement à reflux, de suite on a une réaction vive et l'appareil vole en éclats. On recommence en diluant la masse dans dix fois son poids de chloroforme et en chauffant à reflux tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on évapore au bain-marie, il ne reste de

nouveau que du goudron. On laisse trois jours en contact, à froid, le chlorure de thionyle et l'éther nitrosé; le liquide dégage peu à peu de l'acide chlorhydrique; on évapore dans le vide, ce qui donne encore un résidu goudronneux et incristallisable. En diluant dans le chloroforme on obtient encore le même résultat.

Le composé cherché



n'a donc pu être obtenu.

III.

ÉTHERS α -BROMO-BUTYRIQUES ET NITRITE DE SODIUM.

Les éthers de l'acide α -bromo-butyrique se préparent absolument de la même manière que ceux de l'acide α -bromo-propionique, aussi exposerai-je très brièvement le procédé qui m'a permis de les obtenir rapidement et en grandes masses.

Pour préparer le bromo-butyrate de méthyle on chauffe doucement au bain de sable et à reflux de l'acide butyrique aussi pur que possible avec 2 pour 100 de son poids de soufre bien sec et un poids de brome double de celui de l'acide employé; après décoloration, ce qui demande environ cinq heures, on ajoute le double de la quantité théorique d'alcool méthylique et 5 pour 100 du tout d'acide sulfurique. On fait bouillir pendant deux heures à reflux, on précipite par l'eau et l'on rectifie la couche inférieure à l'aide d'un tube Lebel à quatre boules. Ainsi que l'a montré M. Genvresse (*Société chimique*, t. VII, p. 366), la bromuration de l'acide butyrique est moins régulière, moins rapide que celle de l'acide propionique et il s'entraîne davantage de brome. La rectification de l'éther se fait aussi moins nettement; la majeure partie du produit passe dans les environs de 160° , mais le rendement en éther bromé ne dépasse guère le poids de l'acide butyrique employé. Le bromo-butyrate d'éthyle se prépare exactement de la même manière, en recueillant ce qui passe vers 170° - 175° .

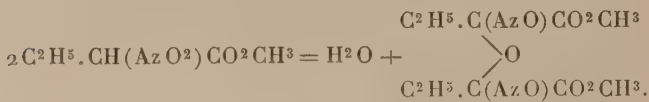
La réaction des éthers bromo-butyriques sur le nitrite de sodium est de tous points comparable, au premier abord du moins, à celle des éthers bromo-propioniques correspondants; c'est-à-dire que le bromo-butyraté de méthyle, par exemple, sera additionné de son poids d'alcool méthylique et du double poids moléculaire de nitrite de sodium, puis on chauffera doucement au bain-marie à reflux. L'action se déclare immédiatement, il se produit un abondant dégagement gazeux, formé principalement d'acide carbonique, d'azote et de bioxyde d'azote, tandis que le liquide se colore peu à peu en jaune-rougâtre, puis finalement en rouge-sang. On précipite alors par l'eau; il tombe au fond du vase une huile jaunâtre, tandis que le liquide aqueux se colore en jaune.

Or j'ai montré précédemment que le bromo-propionate d'éthyle, par exemple, traité dans les mêmes conditions par le nitrite de sodium, donne de même, quand on verse le produit de la réaction dans l'eau, d'une part un liquide huileux qui se précipite et qui n'est autre que le produit de la condensation de deux molécules de nitro-propionate d'éthyle, c'est-à-dire le dinitroso-dilactate d'éthyle, d'autre part un liquide aqueux renfermant du nitroso-propionate d'éthyle.

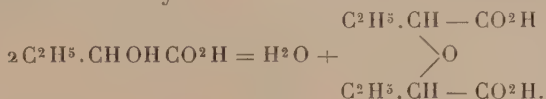
Il est donc vraisemblable, vu le parallélisme des deux réactions, qu'il en est de même dans le cas présent et que le liquide huileux qui vient d'être obtenu avec le bromo-butyraté de méthyle doit aussi représenter l'éther butyrique nitré en α



Deux molécules de cet éther nitré se seraient ensuite soudées avec élimination des éléments de l'eau



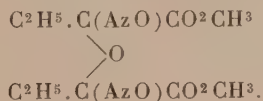
Le corps obtenu représenterait donc le produit dinitrosé dérivé d'un acide dioxybutyrique provenant de l'acide α -oxybutyrique et comparable à l'acide dilactique à fonction éther-oxyde



Le produit premier de la réaction du nitrite alcalin sur le bromo-butyrate de méthyle serait donc le dinitroso-dioxybutyrate de méthyle.

D'autre part le liquide jaune aqueux d'où s'est précipité le dinitroso-dioxybutyrate de méthyle devrait renfermer du nitroso-butyrate de méthyle. Ces prévisions théoriques semblent parfaitement vérifiées par l'expérience. Mais s'il est relativement aisé d'isoler et de caractériser les produits dérivés de l'acide propionique, le travail correspondant pour l'acide butyrique est plus difficile de beaucoup. Les composés butyriques sont en effet bien moins stables et restent parfois presque indéfiniment en surfusion.

Dinitroso-dioxybutyrate de méthyle.



Soit d'abord le liquide huileux précipité par addition d'eau au produit brut de la réaction du nitrite de sodium sur le bromo-butyrate de méthyle : il est souillé d'éther bromé dont l'élimination présente de grandes difficultés. Il ne peut être ni distillé, ni solidifié.

On ne peut songer à le traiter de nouveau par le nitrite de sodium, car il se détruit en grande partie au contact de ce sel, comme le faisaient du reste les éthers dinitroso-

dilactiques. Les différents réactifs dont l'emploi se présente à l'esprit, la soude alcoolique en petite quantité, le nitrate d'argent alcoolique, attaquent le produit bien plus facilement que l'éther bromé qui le souille. La distillation avec de l'eau, qui avait donné des résultats passablement satisfaisants dans le cas du dinitroso-dilactate d'éthyle, amène une décomposition rapide et presque totale.

Le seul procédé permettant l'élimination presque totale de l'éther bromé a été de chauffer le produit huileux au bain-marie vers 100° tandis qu'on y dirigeait, pendant plusieurs heures, un courant rapide d'air sec. On arrive ainsi à obtenir un corps ne renfermant plus que des traces de brome, mais ayant subi un commencement de décomposition ainsi que le montre le résultat de l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	gr 0,778
Acide carbonique.....	1,270
Eau.....	0,441

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,620
Volume d'azote.....	53 ^{cc} ,5
Température.....	22°
Pression atmosphérique.....	756 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	44,51	43,47
H.....	6,27	5,80
Az.....	9,74	10,14

Malgré les différences entre le pourcentage théorique et les chiffres donnés par l'expérience, je ne pense point qu'il puisse y avoir de doute sur la nature du produit; il se comporte du reste absolument comme ses analogues

dans la série propionique, c'est-à-dire les éthers dinitroso-dilactiques, vis-à-vis des dissolutions alcalines ; chauffé doucement avec de l'eau de baryte, il s'attaque assez facilement, donne un abondant précipité de carbonate de baryte, tandis que la liqueur acquiert des propriétés réductrices intenses, montrant la formation de l'hydroxylamine : réduction des sels d'or, d'argent, de mercure, décoloration du permanganate de potasse, coloration bleue du mélange de chlorure ferrique et de ferri-cyanure de potassium. Je crois donc qu'il ne peut y avoir d'indécision et qu'il y a bien eu formation de dinitroso-dioxybutyrate de méthyle.

Pour décider du reste de la question, j'ai profité de la facilité remarquable avec laquelle les dérivés nitrosés se transforment en amides. Au produit considéré, j'ai ajouté de l'alcool et de l'ammoniaque aqueuse, puis laissé réagir jusqu'à ce que le tout soit devenu homogène. A l'évaporation spontanée, il s'est déposé une matière blanc jaunâtre, légèrement visqueuse. Cette matière est épuisée à l'alcool bouillant, on filtre et on laisse évaporer. Il se sépare une poudre d'un blanc légèrement jaunâtre qui, lavée à l'eau, puis à l'éther, présente la composition de la dinitroso-dioxybutyramide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	^{gr} 6,638
Acide carbonique.....	0,909
Eau.....	0,359

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	^{gr} 0,382
Volume d'azote.....	75 ^{cc}
Température.....	22°
Pression atmosphérique.....	756 ^{mm}

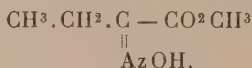
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	38,85	39,02
H.....	6,26	5,70
Az.....	22,80	22,76

La dinitroso-dioxybutyramide est une poudre amorphe, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant; elle fond à 143° en se décomposant totalement en produits gazeux.

La formation de la dinitroso-dioxybutyramide établit donc que le produit d'où elle a été dérivée était bien le dinitroso-dioxybutyrate de méthyle. Il peut donc être regardé comme établi que, comme dans le cas des dérivés propioniques, le nitrite de sodium a transformé l'éther bromo-butyrique en un dérivé nitré en α , jouissant de la propriété de se souder à lui-même avec élimination des éléments de l'eau, pour former un dérivé nitrosé d'un anhydride de l'acide alcool correspondant.

Nitroso-butyrate de méthyle.



Le bromo-propionate de méthyle, en agissant sur le nitrite de sodium, a donné du nitroso-propionate de méthyle. Il est donc naturel de penser que la réaction du nitrite sur l'éther bromo-butyrique doit de même donner naissance à du nitroso-butyrate de méthyle.

Le liquide aqueux d'où s'est précipité le dinitroso-dioxybutyrate de méthyle, est épuisé à l'éther; celui-ci, abandonné longtemps sur de l'acide sulfurique concentré, a fini par donner quelques cristaux que j'ai pu identifier avec le nitroso-butyrate de méthyle, dont j'indiquerai dans un instant la préparation; mais le rendement est des

plus médiocres, de 1 à 2 pour 100 du poids de l'éther bromé employé; on l'améliore sensiblement en opérant de la même manière que pour la préparation du nitroso-propionate d'éthyle.

Le bromo-butyrate de méthyle est additionné de quatre fois son poids d'alcool méthylique et d'une solution aqueuse de deux molécules de nitrite de sodium (deux parties d'eau pour une de nitrite) pour une molécule d'éther bromé mis en réaction. On a ainsi un liquide presque homogène; du reste, l'éther bromé qui reste indissous disparaît un peu à la fois; après quinze jours de repos, on distille au bain-marie pour chasser une partie de l'alcool méthylique, on ajoute de l'eau au résidu pour précipiter le bromo-butyrate de méthyle non attaqué, on sépare celui-ci aussi complètement que possible et l'on agite le liquide aqueux avec de l'éther.

La solution étherée est distillée au bain-marie pour chasser la majeure partie du dissolvant et le résidu est abandonné à l'évaporation spontanée; il reste assez longtemps avant de cristalliser, mais finit par se prendre en une masse solide blanche. L'addition d'une parcelle solide, provenant d'une opération précédente, est des plus avantageuses pour faire cesser la surfusion. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éther.

A l'analyse, il présente la composition du nitroso-butyrate de méthyle.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.

Poids de matière.....	^{gr} 0,788
Acide carbonique.....	1,325
Eau.....	0,513

Dosage de l'azote.

Poids de matière....	0 ^{gr} , 441
Volume d'azote.....	42 ^{cc}
Température.....	16°
Pression atmosphérique.....	748 ^{mm} , 7

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	45,85	45,80
H.....	7,23	6,86
Az.....	10,80	10,69

Propriétés. — Le nitroso-butyrat de méthyle est l'oxime correspondant à l'acide propionyl-formique



obtenu par Claisen et Moritz (*Société chimique*, XXVI, p. 335) par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cyanure de propionyle. C'est une masse blanche, légère, fusible à 61°; sa solution étherée, évaporée sur un verre de montre, donne des aiguilles brillantes et soyeuses, groupées en feuilles de fougère.

Le nitroso-butyrat de méthyle se dissout facilement dans la soude étendue, ce qui tend bien à démontrer l'existence dans sa molécule du groupement (CAz.OH)¹; il se saponifie aisément. Dissous dans la soude alcoolique, il donne, par l'azotate d'argent après addition d'eau et saturation par l'acide azotique étendu en très léger excès, un précipité blanc amorphe qui, à l'analyse, présente la composition du nitroso-butyrat d'argent, déjà obtenu par M. Wleugel (*Berichte*, t. XV, p. 1057).

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,435
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,278

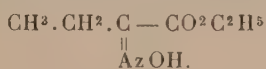
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100.....	48,09	48,21

Par conséquent, il ne peut rester de doute sur la nature du produit obtenu, qui est donc bien le nitroso-butyrat de méthyle. Malheureusement, le rendement est assez médiocre : 7 ou 8 pour 100 du poids de l'éther bromé

employé, et malgré de nombreuses tentatives, je n'ai pu réussir à l'améliorer. La préparation conduit du reste parfois à un insuccès complet. Si l'on n'a pas eu le soin d'éliminer complètement l'éther bromo-butyrique non modifié, la cristallisation du composé ne se produit pas, même après plusieurs mois et malgré l'addition d'un cristal déjà obtenu. C'est à ce fait qu'il faut attribuer les résultats infructueux que j'ai obtenus pendant longtemps dans la préparation de ce produit.

Nitroso-butyrate d'éthyle.



La préparation du nitroso-butyrate d'éthyle est plus pénible encore que celle de l'éther méthylique; elle se fait, du reste, par un procédé presque semblable. L'éther éthyl-bromo-butyrique est additionné d'une solution aqueuse de nitrite de sodium et de la quantité d'alcool nécessaire pour obtenir un liquide sensiblement homogène. On abandonne le tout au repos pendant une quinzaine de jours. Après ce temps, le produit est distillé sous pression réduite, de manière à éliminer la majeure partie de l'alcool. On voit alors se séparer un liquide huileux qui a d'abord refusé de cristalliser. On le distille dans le vide, ce qui sépare de nouveau une quantité assez considérable d'alcool et il reste dans le ballon une huile épaisse qui demeure longtemps surfondue. Une goutte abandonnée sur un verre de montre a fini par se prendre en masse et a permis, par son addition au produit total, d'en déterminer la solidification. Le rendement est très médiocre.

Le corps obtenu, bien essoré, a été recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool; il donne alors à l'analyse des chiffres qui conduisent bien au nitroso-butyrate d'éthyle.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,495
Acide carbonique.....	0,897
Eau.....	0,352

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,306
Volume d'azote.....	26 ^{cc} ,5
Température.....	16°
Pression atmosphérique.....	756 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	49,41	49,65
H.....	7,80	7,58
Az.....	9,80	9,65

Propriétés. — Le nitroso-butyrate d'éthyle se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe, fusible à 51°; sa solution étherée, évaporée sur un verre de montre, se prend en jolies aiguilles brillantes, restant facilement en surfusion. Il se laisse aisément saponifier et transformer en un sel d'argent dont l'analyse confirme les résultats précédents.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,580
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,372

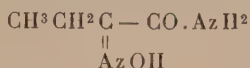
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100.....	48,19	48,21

Il est donc établi que le nitrite de sodium, en réagissant sur les éthers α -bromo-butyriques, les transforme en éthers nitro-butyriques. Ceux-ci se rattachent à l'acide α -nitroso-butyrique préparé par Wleugel, sous la forme d'aiguilles soyeuses, par action de l'acide azoteux sur

l'éther éthyl-acétyl-acétique, mais Wleugel n'ayant point préparé les éthers nitroso-butyriques, ceux-ci constituent donc bien des composés nouveaux.

Nitroso-butyramide.



Le nitroso-butyrate de méthyle, de la même manière que les éthers nitrosés étudiés précédemment, se transforme avec la plus grande facilité en dérivé amidé : il se dissout immédiatement dans l'ammoniaque aqueuse. Après deux jours de repos à la température ordinaire, la liqueur donne, par évaporation spontanée, de petites lames brillantes et nacréées que le dosage de l'azote montre être la nitroso-butyramide.

Poids de matière analysée	0 ^{gr} , 379
Volume d'azote	82 ^{cc}
Température	18°
Pression atmosphérique	738 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	24,20	24,13

Propriétés. — La nitroso-butyramide est en lamelles nacréées brillantes, un peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 131° sans paraître se décomposer notablement. Chauffée au-dessus de sa température de fusion, elle noircit, dégage de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, tandis qu'il distille de l'eau et du nitrile propionique. Pour caractériser ce produit, on ajoute de l'acide sulfurique concentré au liquide distillé, on chauffe quelque temps à 100° puis on étend d'eau et l'on distille en ne recueillant que les toutes pre-

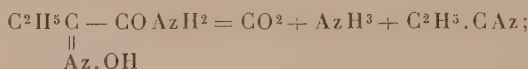
mières portions. A celles-ci on ajoute de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour les neutraliser, puis du nitrate d'argent. Il se produit un précipité que l'analyse montre formé de propionate d'argent.

Poids de matière analysée	0 ^{gr} , 1545
Argent	0 ^{gr} , 092

d'où l'on déduit

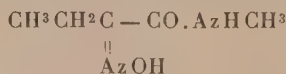
	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100	59,32	59,64

La formation de ces produits : acide carbonique, ammoniaque et propionitrile, s'explique du reste facilement et l'on en rend aisément compte par l'équation simple ci-dessous



enfin il reste dans la cornue un abondant résidu de charbon.

Méthyl-nitroso-butyramide.



Le nitroso-butyrate de méthyle se dissout immédiatement dans la méthylamine aqueuse à 33 pour 100. Après quatre jours de repos à la température du laboratoire, la liqueur est mise à évaporer sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré; elle se transforme peu à peu en un liquide visqueux qui finit par se prendre en masse. Celle-ci, bien essorée, est soumise à l'analyse.

Poids de matière analysée	0 ^{gr} , 372
Volume d'azote	72 ^{cc} , 8
Température	26°
Pression atmosphérique	754 ^{mm}

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	21,51	21,53

Propriétés. — La nitroso-méthyl-butyramide est une matière blanche, très soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 83°.

Éthyl-nitroso-butyramide.



Ce composé se prépare de la même manière que les dérivés amidés précédents : 3^{gr} de nitroso-butyrate de méthyle sont ajoutés à 9^{gr} d'éthylamine aqueuse à 33 pour 100 où ils se dissolvent immédiatement. La liqueur est laissée en repos pendant deux jours, puis abandonnée à l'évaporation spontanée. Il se sépare lentement de grandes lames vitreuses et brillantes que l'analyse montre être bien l'éthyl-nitroso-butyramide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière	0 ^{gr} ,655
Acide carbonique	0,195
Eau	0,497

Dosage de l'azote.

Poids de matière	0 ^{gr} ,329
Volume d'azote	58 ^{cc}
Température	24°
Pression atmosphérique	753 ^{mm} ,1

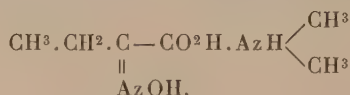
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C	49,75	50,00
H	8,42	8,31
Az	19,50	19,46

Propriétés. — L'éthyl-nitroso-butyramide est en grandes lames vitreuses, transparentes, fusibles à 61°. Elle se dissout lentement dans l'eau et sa solution aqueuse, de même que celles des amides précédentes, ne donne aucun précipité par le nitrate d'argent.

Il est donc établi que les amines primaires étudiées, c'est-à-dire la méthylamine et l'éthylamine, employées en solutions aqueuses concentrées, agissent sur le nitroso-butyrates de méthyle comme sur le nitroso-propionate d'éthyle et donnent lieu à la formation d'alcalamides. De la même manière, les solutions aqueuses des amines secondaires donneront des nitroso-butyrates d'amines. L'action des deux classes d'amines est donc absolument semblable dans les deux cas.

Nitroso-butyrates de diméthylamine.



3^{gr} de dinitroso-butyrates de méthyle sont additionnés de 9^{gr} d'une solution aqueuse de diméthylamine à 33 pour 100; ils se dissolvent immédiatement. Après quarante-huit heures de repos le liquide est mis à évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il laisse déposer bientôt de petits cristaux que le dosage de l'azote montre bien formés par le nitroso-butyrates de diméthylamine :

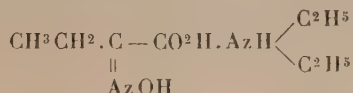
Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 427
Azote.....	67 ^{cc}
Température.....	24°
Pression atmosphérique.....	753 ^{mm} , 2

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	17,40	17,28

Propriétés. — Le nitroso-butyrate de diméthylamine est en petits cristaux brillants facilement solubles dans l'eau; leur solution aqueuse donne par le nitrate d'argent un abondant précipité de nitroso-butyrate d'argent.

Nitroso-butyrate de diéthylamine.



La réaction de la diéthylamine sur le nitroso-butyrate de méthyle est semblable de tous points à celle de la diméthylamine : 3^{gr},5 de nitroso-butyrate de méthyle sont additionnés de 10^{gr} d'eau et de 3^{gr},5 de diéthylamine anhydre. La dissolution des cristaux de l'éther nitrosé est immédiate : après vingt-quatre heures la liqueur a déjà laissé déposer des cristaux brillants et nacrés. On laisse encore en repos pendant vingt-quatre heures et l'on abandonne à l'évaporation spontanée. Le corps ainsi obtenu présente la composition du nitroso-butyrate de diéthylamine :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de matière.....	^{gr} 0,445
Acide carbonique.....	0,822
Eau.....	0,396

Dosage de l'azote.

Poid de matière.....	0 ^{gr} ,495
Volume d'azote.....	68 ^{cc}
Température.....	26 ^o
Pression atmosphérique.....	750 ^{mm}

ce qui donne comme résultat :

	Trouvé.	Calculé.
C.	50,38	50,52
H.	9,88	9,47
Az.	14,90	14,90

Le nitroso-butyrate de diéthylamine est en petits cristaux brillants et nacrés, assez solubles dans l'eau; leur solution donne avec le nitrate d'argent un abondant précipité de nitroso-butyrate d'argent :

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,826
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,527

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100.....	48,02	48,21

Des résultats énoncés précédemment et de ceux qui viennent d'être obtenus, il résulte que le nitroso-propionate d'éthyle et le nitroso-butyrate de méthyle sont très facilement attaqués par les solutions aqueuses, soit d'ammoniaque, soit des diverses amines de la série grasse. On sait, du reste, que ces éthers nitrosés sont aisément saponifiables par les alcalis étendus. Mais la propriété d'être facilement transformés en dérivés amidés ne leur est pas spéciale, et paraît appartenir à tous les éthers des acides gras substitués, quel que soit d'ailleurs l'élément substituant.

On sait, en effet, que M. Willm, en faisant agir l'éther chloracétique, à froid, sur l'ammoniaque aqueuse, a obtenu la chloracétamide



L'éther α -chloro-propionique, agité avec de l'ammoniaque concentrée, se transforme de même en chloropropionamide



j'ai vérifié directement ces faits bien connus et je me bornerai à rapporter le résultat obtenu avec le bromo-iso-butyrate de méthyle, la bromo-iso-butyramide n'étant pas décrite encore dans les différents ouvrages classiques.

Bromo-iso-butyramide.



Le bromo-iso-butyrate de méthyle est additionné de son triple volume d'ammoniaque aqueuse et d'environ son volume d'alcool méthylique; on laisse en contact pendant une quinzaine de jours, en agitant de temps à autre. Après ce temps, l'éther a disparu et se trouve remplacé par une forte masse de petites lamelles nacrées très brillantes. Celles-ci, ainsi que le montre l'analyse, sont bien la bromo-iso-butyramide (l'azote et le brome ont été seuls dosés).

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,639
Volume d'azote.....	49 ^{cc}
Température.....	22°
Pression atmosphérique.....	748 ^{mm} ,7

Dosage du brome.

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,684
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} ,766

d'où l'on déduit, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	8,42	8,43
Br.....	47,65	48,19

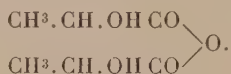
La bromo-iso-butyramide est en petites lames nacrées très brillantes, très peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle fond à 135°-136° en éprouvant, dès cette température, un commencement très net de sublimation.

IV.

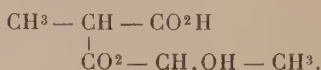
DÉRIVÉS DILACTIQUES.

La théorie prévoit trois acides dilactiques, formés par l'union de deux molécules d'acide lactique avec élimination des éléments de l'eau :

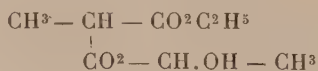
1° Un acide formé par élimination d'eau entre les deux groupes carboxyle ; c'est l'anhydride lactique proprement dit



2° L'acide dilactique de Pelouze, produit par l'éthérification du groupe alcoolique secondaire de l'une des molécules par le groupe carboxyle de l'autre

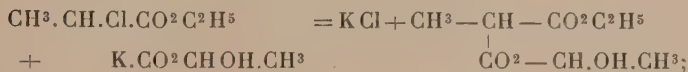


Il prend naissance quand on chauffe l'acide lactique à 140°-150° et se présente sous la forme d'une masse solide amorphe, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; son éther éthylique



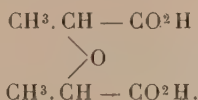
a été obtenu par MM. Wurtz et Friedel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 112), en

traitant le lactate de potasse par l'éther chloro-lactique, c'est-à-dire l'éther α -chloro-propionique :

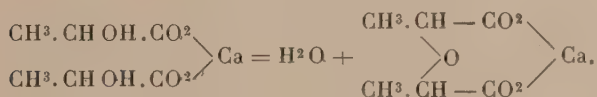


c'est un liquide oléagineux, incolore, d'une densité de 1,134 à 0°; il bout vers 235°; l'eau seule le dédouble entièrement en acide lactique et en alcool à la température de 100°.

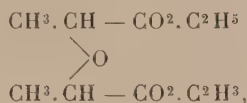
3° L'éther dilactique à groupement fonctionnel étheroxyde, provenant de l'élimination d'une molécule d'eau entre les deux groupements alcool-secondaire de l'acide lactique :



Cet acide n'a pas encore été préparé, mais son sel calcique a été obtenu par MM. Wurtz et Friedel, en chauffant le lactate de chaux sec à 280° :

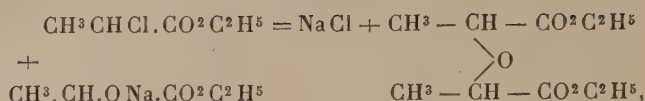


Van der Brueggen a essayé de préparer l'éther correspondant

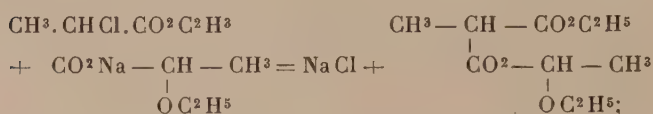


en chauffant, en tubes scellés, l'éther chloro-lactique, c'est-à-dire l'éther α -chloro-propionique avec du lactate

d'éthyle sodé :



mais il y a eu transposition moléculaire et le produit obtenu par Van der Brueggen s'est montré, d'après cet auteur, identique avec un autre éther dilactique, isomérique, qui prend naissance par action de l'éthyl-lactate de sodium sur l'éther chloro-lactique :



en effet, sous l'action des alcalis, il donne, par saponification, non un dilactate alcalin ou au moins un lactate, mais un mélange de lactate et d'éthyl-lactate, de sorte que l'éther dilactique à fonction éther-oxyde, c'est-à-dire correspondant au dilactate de chaux de MM. Wurtz et Friedel, était encore inconnu.

L'action du nitrite de sodium sur les éthers bromopropioniques m'ayant conduit à des composés nitrosés pouvant être rapportés à cet éther dilactique à fonction éther-oxyde, M. Friedel a bien voulu m'autoriser à étudier les produits dérivés du dilactate de chaux, seul terme connu jusqu'ici de cette série.

J'ai d'abord préparé le dilactate de chaux, en suivant le procédé de MM. Wurtz et Friedel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 115). Du lactate de chaux pur est d'abord chauffé à l'étuve à 120°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, puis porté progressivement dans une étuve à huile, jusqu'à 280°. Il reste une masse demi-fondue, boursouflée, qui est épuisée à l'alcool absolu bouillant, pour enlever le lactate de

chaux non transformé, puis séchée de nouveau à l'étuve; elle présente alors la même composition que le sel préparé par MM. Wurtz et Friedel.

Poids de matière analysée.....	1 ^{gr} , 157
Sulfate de chaux.....	0 ^{gr} , 784

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Ca pour 100.....	19,92	20,00

Le dilactate de chaux étant ainsi préparé, j'ai cherché à en retirer l'acide dilactique, mais cette opération présente de sérieuses difficultés. Ainsi que je m'en suis assuré, le dilactate de chaux se redissout facilement dans l'eau, en repassant à l'état de lactate de chaux ordinaire. Il est donc naturel de penser qu'il doit en être de même de l'acide dilactique et qu'une trace d'eau doit le ramener à l'état d'acide lactique. Il faudra donc opérer avec des réactifs totalement anhydres.

J'ai délayé le dilactate de chaux dans de l'éther anhydre, puis, dans le liquide étheré bouillant à reflux, j'ai dirigé un courant de gaz chlorhydrique sec, mais il n'y a pas eu d'action. J'ai alors chauffé le dilactate de chaux en excès, délayé dans de l'alcool absolu avec de l'acide oxalique sec. L'action se fait alors assez rapidement et, après une heure d'ébullition à reflux, le liquide filtré ne renferme plus d'acide oxalique; on filtre alors, on distille l'alcool sous pression réduite au bain-marie et, pour entraîner les dernières traces du dissolvant, on fait passer dans le résidu un courant prolongé d'air sec. Il reste dans le ballon un liquide brunâtre visqueux et très épais.

A l'analyse, il a donné

Poids de matière.....	0 ^{gr} , 438
Acide carbonique	0, 807
Eau.....	0, 280

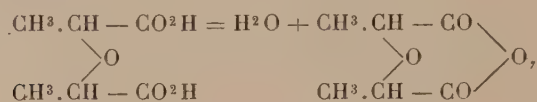
d'où l'on déduit, pour 100,

C.....	50,22
H.....	7,08

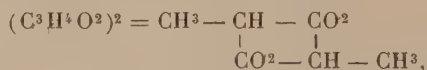
tandis que l'acide dilactique demanderait

C.....	44,44
H.....	6,17

par conséquent, il est probable que, dès la température de 100°, l'acide dilactique s'est déshydraté en se transformant en anhydride dilactique



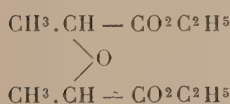
isomère encore inconnu de la lactide



dont la composition centésimale se rapproche beaucoup de celle trouvée :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	50,22	50,00
H.....	7,08	5,55

La petite surcharge en hydrogène tiendrait alors, sans doute, à la présence d'un peu d'alcool non éliminé. On aurait donc isolé, au lieu de l'acide dilactique, son anhydride sous la forme d'une masse jaune brun, visqueuse, très soluble dans l'eau.

Éther dilactique.

L'éther dilactique se prépare très facilement en délayant le dilactate de chaux dans trois ou quatre fois son poids d'alcool absolu, et en dirigeant dans le mélange alcoolique, chauffé à reflux, un courant de gaz chlorhydrique sec. Le dilactate de chaux se dissout rapidement, et au bout d'une heure il a totalement disparu; on continue à faire passer, pendant une heure encore, le courant de gaz chlorhydrique, puis on distille le plus possible d'alcool sous pression réduite et l'on verse le résidu dans l'eau. Il se précipite un liquide légèrement jaune brunâtre qui est lavé de nouveau à l'eau et séché à l'étuve à 100°. Il présente alors la composition centésimale de l'éther dilactique :

Poids de matière.....	0 ^{gr} , 589
Acide carbonique.....	1 ^{gr} , 194
Eau.....	0 ^{gr} , 453

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	55,28	55,04
H.....	8,49	8,25

Le rendement est assez satisfaisant puisque 125^{gr} de dilactate de chaux donnent 85^{gr} d'éther dilactique.

L'éther dilactique ainsi obtenu est bien l'éther dilactique à fonction éther-oxyde, sans qu'il y ait eu de transposition moléculaire comme dans le cas étudié par Van der Brueggen. Par saponification, il se transforme, en effet, uniquement en lactate alcalin; dissous dans de la soude alcoolique et porté ensuite à l'ébullition, il donne, après addition d'eau, et neutralisation par l'acide azotique étendu en léger excès, un précipité de lactate d'argent.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} , 500
Argent.....	0 ^{gr} , 272

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100.....	54,40	54,75

On arrive au même résultat en le transformant en sel calcique. L'éther dilactique, chauffé jusqu'à l'ébullition avec un lait de chaux pure, se saponifie rapidement; on filtre, on fait passer dans le liquide filtré un courant d'acide carbonique pour carbonater la chaux libre restée dissoute, on fait bouillir pour décomposer le bicarbonate de chaux dissous, puis on filtre à nouveau, et l'on évapore à sec au bain-marie. Le résidu salin est alors séché longtemps à l'étuve à 250°-270°, de manière à déshydrater le lactate de chaux formé, et à le transformer en dilactate. Il est alors analysé.

Poids de matière.....	0 ^{gr} , 600
Sulfate de chaux.....	0 ^{gr} , 404

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Ca pour 100.....	19,79	20,00

Le composé obtenu est donc bien l'éther dilactique à fonction éther-oxyde correspondant au dilactate de chaux de MM. Wurtz et Friedel, sans qu'il y ait eu de transposition moléculaire, comme dans la réaction de l'éther chloro-lactique sur le lactate d'éthyle sodé.

Il m'a paru indiqué de reprendre la préparation de Van der Brueggen en remplaçant l'éther chloro-lactique par le bromo-propionate d'éthyle dont les réactions sont en général plus aisées et d'opérer à la plus basse température possible, c'est-à-dire au bain-marie et non en tubes scellés. On pouvait espérer éviter ainsi la transposition moléculaire et arriver, comme dans le cas précédent, à

l'éther dilactique de fonction éther-oxyde. C'est ce que l'expérience a confirmé.

On dissout dans de l'éther lactique une quantité de sodium insuffisante pour le soder totalement en ajoutant de temps à autre un peu d'éther-anhydre, puis on verse dans la liqueur de l'éther bromo-propionique en proportion inférieure à celle indiquée par la théorie, de manière que l'éther bromé puisse être complètement décomposé. La réaction commence dès la température ordinaire, on ajoute de l'alcool absolu et l'on chauffe pendant deux jours à reflux. Après ce temps on distille la majeure partie de l'alcool et l'on verse le résidu dans l'eau : il se précipite un liquide huileux qui est lavé à l'eau à plusieurs reprises pour le débarrasser entièrement du lactate d'éthyle soluble dans l'eau; il présente alors la composition de l'éther dilactique.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,573
Acide carbonique.....	1,1485
Eau.....	0,418

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	54,67	55,04
H.....	8,10	8,25

Restait à démontrer qu'il n'y a pas eu de transposition moléculaire et que la saponification donne du lactate, sans mélange d'éthyl-lactate : pour cela, le produit est chauffé à l'ébullition avec un lait de chaux, on filtre, on fait passer dans le liquide filtré un courant d'acide carbonique pour carbonater la chaux dissoute, on fait bouillir pour décomposer le bicarbonate de chaux et l'on filtre. Le liquide obtenu est évaporé au bain-marie et le résidu est séché à l'étuve à 250°. Il est alors formé de dilactate de chaux.

Poids de matière analysée.....	0 ^{gr} ,598
Sulfate de chaux.....	0 ^{gr} ,406

ce qui donne comme résultat

	Trouvé.	Calculé.
Ca pour 100,.....	19,95	20,00

En conséquence, c'est bien l'éther dilactique à fonction éther-oxyde qui a pris naissance par action du bromopropionate d'éthyle sur le lactate d'éthyle sodé, sans transposition moléculaire comme dans le cas de Van der Brueggen.

Propriétés. — L'éther dilactique est un liquide de densité 1,092 à la température de 15°. Obtenu par le dilactate de chaux, il est coloré en jaune brunâtre; préparé par le lactate d'éthyle sodé il est jaunâtre. Il distille dans le vide vers 195° et se présente alors sous la forme d'un liquide assez réfringent et presque incolore; il a subi alors une légère décomposition, ainsi que le montre l'analyse

Poids de matière.....	gr 0,668
Acide carbonique.....	1,330
Eau.....	0,496

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	54,29	55,04
H.....	8,28	8,25

Il est insoluble dans l'eau et le contact prolongé avec ce liquide ne l'altère pas sensiblement, mais les alcalis le saponifient avec rapidité.

CONCLUSIONS.

En résumé, j'ai étudié l'action complexe exercée par les nitrites alcalins sur les éthers α -bromo-propioniques et bromo-butyriques et montré que le produit premier de cette action est un éther nitré doué de la propriété curieuse de doubler sa molécule pour former le dérivé nitrosé d'un anhydride de l'acide alcool correspondant, en même temps que s'éliminent les éléments de l'eau, de la même manière que deux molécules de nitro-méthane s'unissent entre elles pour donner naissance à l'acide méthazonique. J'ai étudié ces dérivés nitrosés et les amides en lesquelles ils se laissent aisément transformer. J'ai montré aussi qu'il se forme simultanément l'oxime de l'acide cétonique correspondant à l'acide gras employé, et signalé la transformation facile de ces oximes en dérivés amidés; j'ai préparé un certain nombre de ces oximes amidées qui n'étaient pas connues encore.

D'autre part, la réaction facile sur les nitrites alcalins semble être caractéristique du groupement halogéné $(\text{CHBr})^{\text{II}}$. A part l'éther bromacétique, les composés à groupement $(\text{CH}^2\text{Br})^{\text{I}}$, tel que l'éther β -bromo-propionique $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$, les composés à groupement $(\text{CBr})^{\text{III}}$, tel que l'éther bromo-isobutyrique $(\text{CH}^3)^2.\text{CBr}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, réagissent difficilement sur le nitrite de sodium sans dégagement gazeux abondant et sans coloration rouge sang. Il y a donc là une réaction susceptible d'être utilisée pour la diagnose des éthers à groupement $(\text{CHBr})^{\text{II}}$ et en particulier pour la distinction facile de l'acide isobutyrique et de l'acide butyrique normal.

Au cours de ce travail, j'ai préparé les trente-quatre composés suivants :

Le dinitroso-dilactate de méthyle.
La dinitroso-dilactamide.
La dinitroso-diméthyl-dilactamide.
La dinitroso-diéthyl-dilactamide.
Le nitroso-propionate de méthyle.
Le dinitroso-dilactate d'éthyle.
Le nitroso-propionate d'éthyle.
Le nitroso-propionate de propyle.
Le nitroso-propionate d'isopropyle.
Le nitroso-propionate d'allyle.
Le nitroso-propionate d'ammoniaque.
Le nitroso-propionate de méthylamine.
Le nitroso-propionate d'éthylamine.
Le nitroso-propionate d'aniline.
La nitroso-propionamide.
La méthyl-nitroso-propionamide.
L'éthyl-nitroso-propionamide.
Le nitroso-propionate de diméthylamine.
Le nitroso-propionate de diéthylamine.
Le nitroso-propionate de dipropylamine.
Le nitroso-propionate de diisobutylamine.
Le glycolyl-nitroso-propionate d'éthyle.
La glycolyl-nitroso-propionamide.
Le dinitroso-dioxybutyrate de méthyle.
La dinitroso-dioxybutyramide.
Le nitroso-butyrate de méthyle.
Le nitroso-butyrate d'éthyle.
La nitroso-butyramide.
La méthyl-nitroso-butyramide.
L'éthyl-nitroso-butyramide.
Le nitroso-butyrate de diméthylamine.
Le nitroso-butyrate de diéthylamine.
La bromo-isobutyramide.
L'éther dilactique à fonction éther-oxyde.

J'ai donc, et c'est certainement la partie la plus nouvelle de mon travail, obtenu une suite de corps dérivés de

l'acide dilactique à fonction éther-oxyde, dont la série n'était représentée encore que par le dilactate de chaux de MM. Wurtz et Friedel.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des forces élastiques maximum d'une substance organique dans le plus grand intervalle de température possible.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.